

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**Cu(I) Y Ag (I) CON LIGANDOS ORGANOAZUFRADOS:
UNA EXCELENTE COMBINACIÓN PARA LA
PREPARACIÓN DE MATERIALES CON INTERESANTES
PROPIEDADES ELECTRÓNICAS**

Memoria presentada por Javier Troyano Prieto para optar al grado de Doctor en
Química por la Universidad Autónoma de Madrid

DIRECTORES

Félix Zamora Abanades

Salomé Delgado Gil

Departamento de Química Inorgánica
Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, 2015

RESUMEN

En la presente memoria se recoge el trabajo de investigación llevado a cabo en el grupo de nanomateriales del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, que ha consistido en la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de nuevos polímeros de coordinación.

En el primer capítulo se realiza una introducción general a los polímeros de coordinación, donde se exponen algunos de los conceptos más relevantes, y se muestra el potencial de estos compuestos como nuevos materiales. En el capítulo 2 se definen los objetivos de este trabajo, planteando el uso de ligandos organoazufrados en combinación con distintas sales de Cu(I/II) y Ag(I), como una estrategia adecuada en la búsqueda de polímeros de coordinación con propiedades ópticas y/o eléctricas, habiéndose seleccionado tres tipos de ligando como bloques de construcción: ariltiolatos *p*-sustituídos, tioamidas primarias no heterocíclicas, y tiocarboxilatos.

Así, el trabajo de investigación realizado con cada tipo de ligando conforma un capítulo, haciéndose en cada uno de ellos una introducción más específica, que recoge algunas de las publicaciones más relevantes referentes al uso de esa familia de ligandos, contextualizando su papel en el ámbito de la química de coordinación y ciencia de materiales, y que expone las razones que han motivado su elección como bloques de construcción. Todos estos capítulos se dividen en apartados, donde se exponen los resultados alcanzados en lo referente a la síntesis, estructura y propiedades de los compuestos obtenidos, y se aborda la discusión de los mismos. Al final de cada capítulo se incluyen las conclusiones extraídas, reuniendo en el último capítulo, las conclusiones generales que engloban todo el trabajo realizado.

Finalmente, la parte experimental se ha agrupado en los apéndices, donde se describen los métodos y técnicas empleadas, así como los procedimientos de síntesis para los compuestos, y sus datos de caracterización.

PUBLICACIONES

ARTÍCULOS RELACIONADOS CON ESTA TESIS

- Troyano, J.; Perles, J.; Amo-Ochoa, P.; Martinez, J. I.; Zamora, F.; Delgado, S., Reversible recrystallization process of copper and silver thioacetamide-halide coordination polymers and their basic building blocks. *CrystEngComm* **2014**, 16, 8224-8231.
- Troyano, J.; Perles, J.; Amo-Ochoa, P.; Zamora, F.; Delgado, S., Construction of copper(I) mixed ligand coordination polymers $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{L})]_n$ (L= 4,4'-bpy, pyz) and dimers $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (X= Cl, Br, I): Effect of the halide, linker and stoichiometry on the dimensionality, and the luminescence properties. (En proceso de escritura).
- Troyano, J.; Perles, J.; Amo-Ochoa, P.; Martinez, J. I.; Zamora, F.; Delgado, S., Thermochromic luminescence and semiconductor behaviour in coordination polymers $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ (X= Cl, Br, I). (En proceso de escritura).
- Troyano, J.; Amo-Ochoa, P.; Gómez, C; Castillo, O.; Zamora, F.; Delgado, S. Multifunctional 2D coordination polymers based on thiocarboxylates (En proceso de escritura).

OTRAS

- Troyano, J.; Corral, I.; Castillo, O.; Zamora, F.; Mas-Ballesté, R.; Delgado, S., S–S Bond Activation in Multi-Copper -Aggregates Containing Perthiocarboxylato Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 2015, 4044-4054.

ÍNDICE DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Å: ångström

λ : longitud de onda

δ : desplazamiento químico

ρ : resistividad eléctrica

σ : conductividad eléctrica

4,4'-bpy: del inglés, *4,4'-bipyridine*. 4,4'-bipiridina

4,4'-DTB: del inglés, *4,4'-dithiobisbenzoate*. 4,4'-ditiobisbenzoato

4,4'-DTBA: del inglés, *4,4'-dithiobisbenzoic acid*. Ácido 4,4'-ditiobisbenzoico

AFM: del inglés, *Atomic Force Microscopy*. Microscopía de fuerzas atómicas

ca.: *circa*

CSD: del inglés, *Cambridge Structural Database*. Base de datos estructural de Cambridge

CT: del inglés, *p-carboxythiophenolate*. *p*-carboxitiofenolato

FE-SEM: del inglés, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

FET: del inglés, *Field Effect Transistor*. Transistor de efecto de campo

FT-IR: del inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

DCM: diclorometano

DFT: del inglés, *Density Functional Theory*. Teoría del funcional de la densidad

DMF: N,N'-dimetilformamida

DSC: del inglés, *Differential Scanning Calorimetry*. Calorimetría de barrido diferencial

DTTA: del inglés, *dithioterephthalamide*. Ditiotereftalamida

ECT: del inglés, *p-ethoxycarbonylthiophenolate*. *p*-etoxicarbonil-tiofenolato

ESI-MS: del inglés, *Electrospray Ionization-Mass Spectrometry*. Espectrometría de masas de ionización por electrospray

EtOH: etanol

HOPG: del inglés, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*. Grafito pirolítico altamente orientado

HOMO: del inglés, *Highest Occupied Molecular Orbital*. Orbital molecular ocupado de mayor energía

HT: del inglés, *p-hydroxythiophenolate*. *p*-hidroxitiofenolato

IUPAC: del inglés, *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

L: ligando

LED: del inglés, *Light-Emitting Diode*. Diodo de emisión de luz

LUMO: del inglés, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. Orbital molecular no ocupado de menor energía

MCT: del inglés, *p-methoxycarbonyl-thiophenolate*. *p*-metoxicarbonil-tiofenolato

MeCN: acetonitrilo

MeOH: metanol

MOF: del inglés, *Metal Organic Framework*. Entramado metal-orgánico

N.C.: número de coordinación

OLED: del inglés, *Organic Light-Emitting Diode*. Diodo orgánico de emisión de luz

PC: polímero de coordinación

PPMS: del inglés, *Physical Property Measurement System*. Sistema de medidas de propiedades físicas

py: del inglés, *pyridine*. Piridina

pyz: del inglés, *pyrazine*. Pirazina

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

SBU: del inglés, *Secondary Building Unit*. Unidad de construcción secundaria

SCP: del inglés, *Surface Coordination Polymer*. Polímero de coordinación en superficie

SEM: del inglés, *Scanning Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de barrido

TA: del inglés, *thioacetate*. Tioacetato

TAA: del inglés, *thioacetamide*. Tioacetamida

TB: del inglés, *thiobenzoate*. Tiobenzoato

TCIL: transferencia de carga intraligando

TCLM: transferencia de carga del ligando al metal

TCML: transferencia de carga del metal al ligando

TCMM: transferencia de carga del metal al metal

TEM: del inglés, *Transmission Electron Microscopy*. Microscopía electrónica de Transmisión

TGA: del inglés, *Thermal Gravimetric Analysis*. Análisis termogravimétrico

TP: del inglés, *thiophenolate*. tiofenolato

TXRF: del inglés, *Total Reflection X-Ray Fluorescence*. Fluorescencia de rayos X por reflexión total

u.a.: unidades arbitrarias

UV-vis: ultravioleta-visible

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción a los polímeros de coordinación	1
1.1. ¿Qué es un polímero de coordinación?	4
1.2. Ingeniería cristalina	7
1.3. Síntesis de polímeros de coordinación	10
1.3.1. Métodos de síntesis	11
1.3.2. Influencia de las condiciones de síntesis	15
1.4. Propiedades de los polímeros de coordinación	19
1.4.1. Fotoluminiscencia	20
1.4.2. Conductividad eléctrica	26
1.5. Nanomateriales basados en polímeros de coordinación	33
1.6. Bibliografía	40
Capítulo 2. Planteamiento y objetivos	53
2.1. Bloques de construcción para la obtención de materiales multifuncionales	55
2.1.1. Metales del grupo 11 con configuración d^{10} : Cu(I) y Ag(I)	55
2.1.2. Ligandos organoazufrados	62
2.2. Objetivos	67
2.3. Bibliografía	68
Capítulo 3. Polímeros de coordinación de Cu basados en ligandos tiofenolato	75
3.1. Introducción	77
3.2. Reacciones entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y tiofenoles <i>p</i> -sustituidos	81
3.2.1. Introducción	81
3.2.2. Síntesis y reactividad	83
3.2.3. Descripción estructural	90
3.2.4. Análisis térmico	99
3.2.5. Propiedades físicas	101
3.3. Reacciones entre CuX (X= Cl, Br, I) y tiofenoles <i>p</i> -sustituidos	113
3.3.1. Introducción	113
3.3.2. Reacciones entre CuX (X= Cl, Br, I) y tiofenol	115

3.3.2.1. Síntesis y reactividad	115
3.3.2.2. Descripción estructural	117
3.3.2.3. Análisis térmico	121
3.3.2.4. Propiedades físicas	123
3.3.3. Reacciones entre CuX (X= Cl, Br, I) y 4-mercaptofenol	125
3.3.3.1. Síntesis	125
3.3.3.2. Descripción estructural	126
3.3.3.3. Análisis térmico	132
3.3.3.4. Propiedades físicas	134
3.4. Conclusiones	144
3.5. Bibliografía	146
Capítulo 4: Polímeros de coordinación de Cu y Ag basados en ligandos tioamida	153
4.1. Introducción	154
4.2. Polímeros de coordinación de Cu y Ag con tioacetamida	156
4.2.1. Introducción	156
4.2.2. Síntesis	157
4.2.3. Descripción estructural	158
4.2.4. Propiedades físicas	163
4.2.5. Estudios en disolución	169
4.2.6. Estudio de la procesabilidad del polímero de coordinación $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (10)	178
4.3. Polímeros de coordinación de cu con tioacetamida de tipo $[\text{Cu}_x\text{I}_x(\text{TAA})_y]_n$ $x>y$	181
4.3.1. Síntesis y estudios en disolución	181
4.3.3. Descripción estructural	186
4.3.4. Análisis térmico	192
4.3.5. Propiedades físicas	194
4.3.6. Nanoprocesamiento del polímero $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (13)	196
4.4. Polímeros de coordinación de Cu con TAA y ligandos N-heterocíclicos	206
4.4.1. Introducción	206
4.4.2. Síntesis y reactividad	208
4.4.3. Descripción estructural	211
4.4.4. Propiedades físicas	219
4.4.5. Estudios en disolución	225
4.5. Polímeros de coordinación de cu con ditiotereftalamida	227
4.5.1. Introducción	227

4.5.2. Síntesis y reactividad	230
4.5.3. Descripción estructural	232
4.5.4. Análisis térmico	235
4.5.5. Propiedades físico-químicas	238
4.6. Conclusiones	243
4.7. Bibliografía	245
Capítulo 5. Polímeros de coordinación basados en ligandos tiocarboxilato	251
5.1. Introducción	253
5.2. Síntesis y reactividad	256
5.3. Descripción estructural	259
5.4. Análisis térmico	266
5.5. Propiedades físicas	267
5.6. Estudios en disolución	272
5.7. Estudios de la procesabilidad del polímero $[Ag(TB)]_n$ (24)	274
5.8. Conclusiones	278
5.9. Bibliografía	279
Capítulo 6. Conclusiones	283
Apéndices	287
A. Índice de compuestos	289
B. Métodos y técnicas	291
C. Síntesis de los compuestos	297
D. Espectros de FT-IR	306
E. Difractogramas de rayos x en polvo	323
F. Datos cristalográficos	339

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN

INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN

El término “polímero de coordinación” (PC) fue empleado por primera vez por Y. Shibata en 1916¹, aunque no fue hasta 1964 cuando J.C. Bailar publicó la primera revisión relacionada con aquellos compuestos inorgánicos que eran considerados poliméricos². Al comparar estas especies con los polímeros orgánicos, se establecieron una serie de normas en cuanto a su preparación y propiedades, definiendo a esta nueva familia de compuestos como polímeros constituidos por iones metálicos y moléculas orgánicas. Si bien el concepto de polímero de coordinación ya había sido planteado, el impulso definitivo en la investigación de los mismos tuvo lugar varias décadas después. A mediados de los años 90, gracias a los trabajos desarrollados por Kitagawa³ y Yaghi⁴ entre otros, los entonces denominados “MOFs” (*Metal Organic Frameworks*), empezaron a ser considerados como una emergente clase de materiales con prometedoras propiedades, atrayendo la atención de muchos investigadores. Así, a lo largo de las últimas dos décadas, el estudio de estos compuestos ha experimentado un gran desarrollo, habiéndose constituido como una disciplina científica consolidada que en la actualidad sigue en crecimiento (figura 1.1).

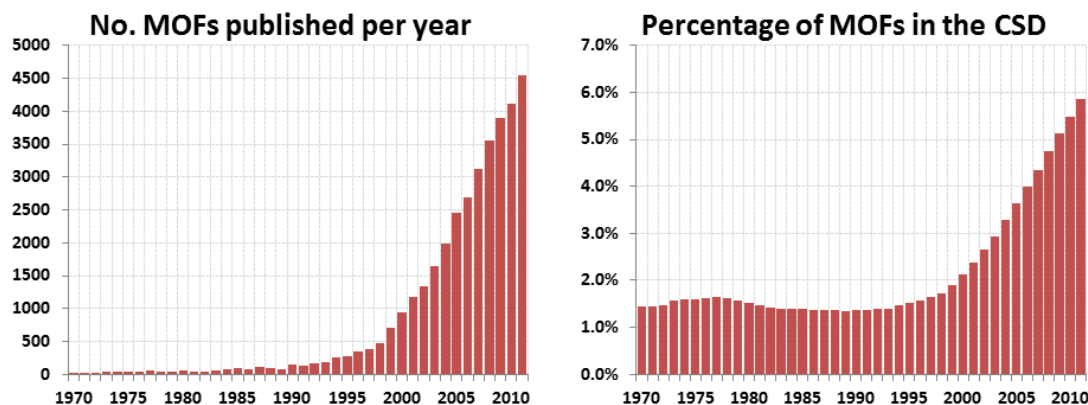


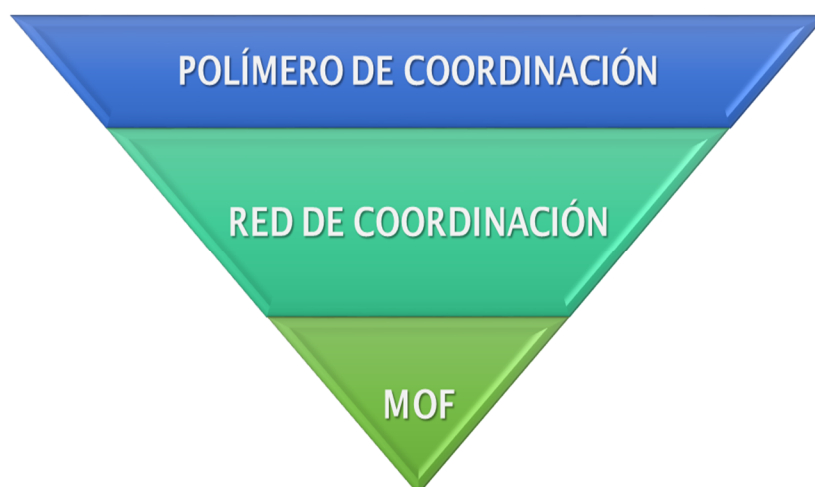
Figura 1.1. Gráfico que indica el número de MOFs publicados por año desde 1970 (izquierda) y el cambio en el porcentaje de MOFs respecto al conjunto de la base de datos CSD desde 1970 (derecha)⁵.

1.1. ¿QUÉ ES UN POLÍMERO DE COORDINACIÓN?

La rápida expansión de la investigación de estos materiales a lo largo de estos años, ha traído consigo un considerable aumento del número de trabajos relacionados con esta materia, en un intervalo de tiempo relativamente pequeño, dando lugar a una terminología no consistente entre diferentes autores. En algunos casos, el término polímero de coordinación es empleado para referirse a aquellos compuestos constituidos por iones metálicos conectados a través de ligandos puente, independientemente de la naturaleza orgánica o inorgánica de los mismos⁶. Por su parte, otros autores definen estos sistemas como aquellos en los que los centros metálicos están conectados a través de ligandos orgánicos al menos en una dirección, refiriéndose a materiales híbridos orgánicos-inorgánicos cuando la conectividad es a través de ligandos inorgánicos⁷.

De la misma manera, el término MOF ha adquirido una serie de diferentes significados que atienden a la dimensionalidad, la porosidad o la naturaleza de los ligandos presentes en los compuestos⁸. De esta forma, el uso de un término u otro depende en gran medida del criterio del autor, lo que origina una mayor confusión y dificultad a la hora de realizar búsquedas en la literatura. Por esta razón, la I.U.P.A.C. ha publicado recientemente una serie de recomendaciones en cuanto a la nomenclatura relacionada con estos sistemas⁹.

Así, un *polímero de coordinación* se define formalmente como un compuesto de coordinación con entidades de coordinación que se repiten extendiéndose en 1, 2, o 3 dimensiones; una *red de coordinación* es un compuesto de coordinación que se extiende gracias a la repetición de entidades de coordinación, en una dimensión, pero con enlaces cruzados entre dos o más cadenas individuales, bucles o enlaces en espiral, o un compuesto de coordinación que se extiende mediante la repetición de entidades de coordinación en 2 o 3 dimensiones; y un *MOF* es una red de coordinación con ligandos orgánicos que presenta huecos potenciales en su estructura. Por tanto, según este criterio, se establece una jerarquía en la que los MOFs representan un subconjunto dentro de la redes de coordinación que a su vez son un subconjunto dentro de los polímeros de coordinación (esquema 1.1.1).



Esquema 1.1.1. Jerarquía propuesta en cuanto a la terminología de polímeros de coordinación, redes de coordinación y MOFs⁹.

Las entidades de coordinación que constituyen los PCs vienen dadas por el ensamblaje de un conjunto de átomos (propios del ligando) en torno a un átomo o clúster metálico central, basándose esta unión en la formación de enlaces de coordinación¹⁰. Estos enlaces consisten en la donación de un par de electrones libres por parte de un átomo del ligando, actuando este como una base de Lewis, a un catión metálico, que se comporta como un ácido de Lewis, y en la atracción electrostática entre dicho catión cargado positivamente y el átomo dador, cargado o con polarización negativa¹¹.

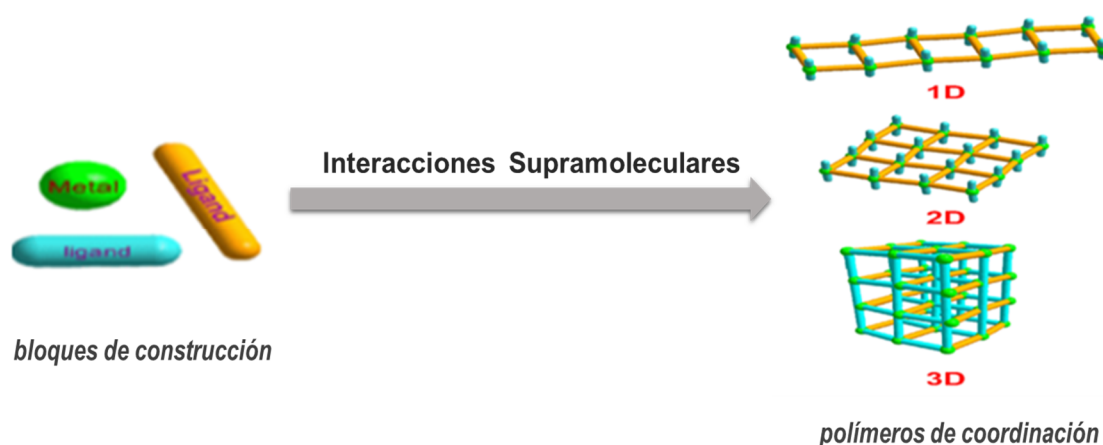


Figura 1.1.1. Representación esquemática de la formación de un polímero de coordinación.

Si bien la existencia de enlaces de coordinación resulta indispensable en la formación de los polímeros de coordinación, existen otro tipo de interacciones no covalentes (enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas...) que también pueden estar presentes y que resultan determinantes en la naturaleza de los mismos (figura 1.1.2).

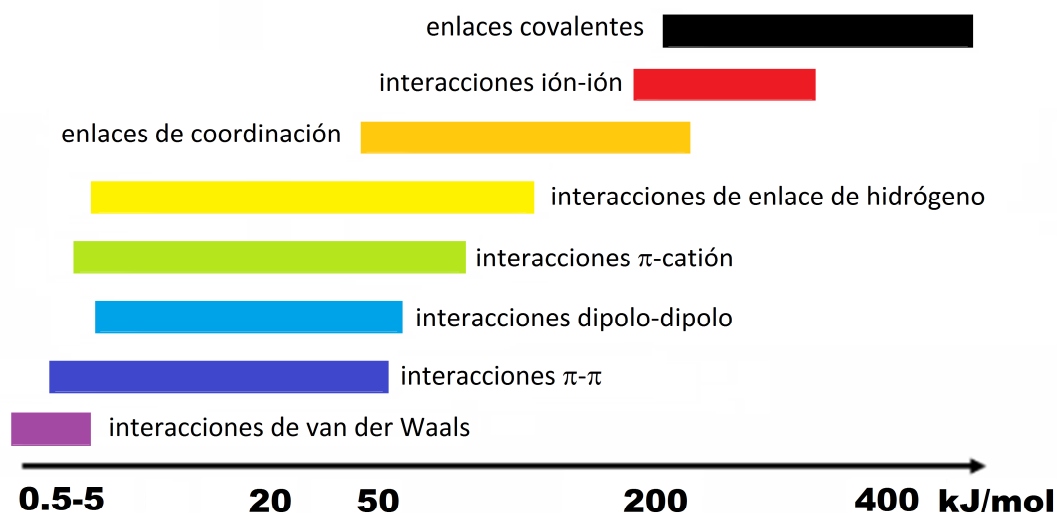


Figura 1.1.2. Distribución esquemática basada en la energía de algunas interacciones supramoleculares y enlaces covalentes¹².

El estudio de las interacciones no covalentes constituye una rama de la química denominada **Química Supramolecular**, pudiendo definirse como “*la química más allá de las moléculas*”¹³.

El objetivo de la química supramolecular se centra en la construcción de sistemas químicos complejos y funcionales a partir de sus componentes, mediante fuerzas intermoleculares¹⁴. De este modo, gracias a un proceso de reconocimiento molecular y autoensambaje, los denominados bloques de construcción se unen selectivamente. Dicho proceso está gobernado por las interacciones no covalentes, y no por la acción de fuerzas externas, teniendo lugar una autoorganización del sistema. Los sistemas así formados se denominan entidades supramoleculares o supramoléculas, por lo que podemos considerar a los polímeros de coordinación como supramoléculas basadas en enlaces de coordinación, siendo los iones metálicos o clústers metálicos y los ligandos los bloques de construcción que los constituyen.

1.2. INGENIERÍA CRISTALINA

Como ya se ha indicado, los polímeros de coordinación son sistemas supramoleculares contruidos mediante la formación de enlaces de coordinación e interacciones no covalentes, resultando estas determinantes de su estructura y propiedades. Por tanto, a partir del entendimiento de estas interacciones, se hace posible la predicción de la arquitectura supramolecular y por consiguiente, el diseño de nuevos materiales funcionales.

Esta idea es la base de la **Ingeniería Cristalina**, un área que abarca diferentes disciplinas y que ha sido definida como “el conocimiento de las interacciones moleculares en el contexto del empaquetamiento del cristal y la utilización de dicho conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con las propiedades físicas y químicas deseadas”¹⁵. La ingeniería cristalina aúna los conceptos de interacciones moleculares, estructura cristalina y propiedades del cristal; sin dichas interacciones las estructuras no son posibles y sin el objetivo de encontrar propiedades, el diseño carece de sentido¹⁶. Por tanto, la búsqueda de propiedades en sólidos cristalinos es lo que estimula el diseño, siendo el conocimiento y control de las interacciones no moleculares lo que lo hace posible.

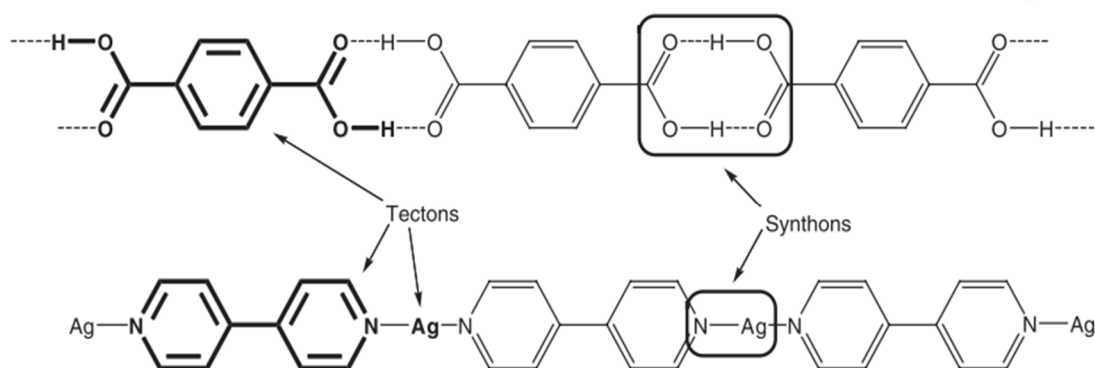


Figura 1.2.1. Representación de los sintones y tectones en una red orgánica (arriba) y en un polímero de coordinación (abajo).

En ingeniería cristalina, las interacciones se denominan sintones (en inglés, *synthons*) y los bloques de construcción son denominados tectones (en inglés, *tectons*)¹⁷. De este modo, en los polímeros de coordinación los sintones más relevantes son los enlaces de coordinación (aunque otro tipo de sintones pueden jugar un papel

importante en la organización de la red supramolecular), mientras que los ligandos y los iones o clústers metálicos son los tectones, que equivaldrían, en la definición de polímero de coordinación, a los bloques de construcción (figura 1.2.1).

La naturaleza del enlace de coordinación favorece el diseño de los PCs debido a la fortaleza y carácter direccional de la interacción metal-ligando. Así, los metales y los ligandos presentan respectivamente geometrías y modos de coordinación preferenciales, siendo éstos determinantes de la arquitectura del sólido formado¹⁶. Adicionalmente, otros factores como el estado de oxidación del metal, la flexibilidad del ligando, así como la dureza y el tamaño de los bloques de construcción deben ser considerados.

El enfoque pionero de “nodo y espaciador” propuesto por Robson al comienzo de la década de los noventa^{18, 19}, donde los iones metálicos son los nodos y los ligandos orgánicos son los espaciadores, aportó una concepción modular de la estructura cristalina. Desde esta perspectiva, es posible establecer una estrategia para la obtención de polímeros de coordinación con una topología determinada, mediante una correcta elección de los bloques de construcción^{20, 21}. De esta forma, podemos clasificar los nodos y conectores en función del número de posiciones de unión y su ángulo, construyendo “librerías moleculares” que permitan la construcción de la red deseada²².

En este contexto, es posible controlar la topología de los polímeros de coordinación a partir del concepto de SBUs (*Secondary Building Units*) introducido por Yaghi²³. Estas unidades consisten en complejos moleculares o clústers en los que los modos de coordinación y los entornos de coordinación del metal permiten formar redes extendidas mediante el uso de conectores (fig. 1.2.2). Dichas unidades pueden ser entendidas como módulos de síntesis en la construcción de redes poliméricas, que permiten dirigir la construcción de la red, teniendo en cuenta las características químicas y geométricas de los conectores y las SBUs. Esta estrategia denominada “síntesis reticular”²⁴ ha demostrado ser eficaz en el diseño y obtención de MOFs con una estructura y porosidad controlada^{23, 25}.

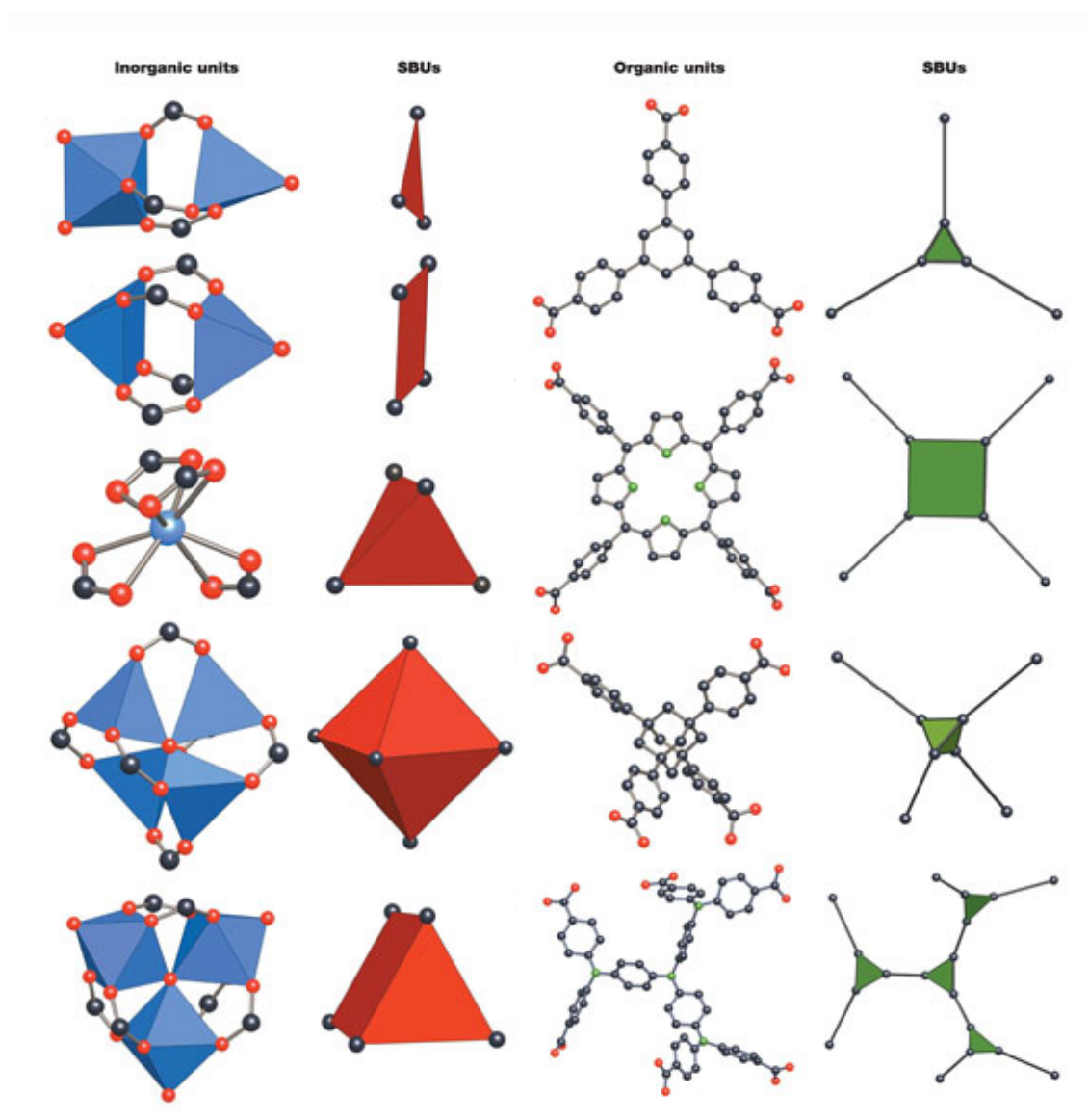


Figura 1.2.2. Ejemplos de SBUs basados en carboxilatos inorgánicos (izquierda) y orgánicos (derecha) encontrados en MOFs²⁴.

Por último, cabe señalar que la predicción de la estructura cristalina difiere del concepto de ingeniería cristalina. La primera supone el análisis de la interacción entre los componentes moleculares y de las operaciones de simetría cristalográfica que optimizan la energía de la red, manejando detalles concretos del empaquetamiento cristalino y siendo por tanto mucho más rigurosa que la ingeniería cristalina, que se centra en el diseño, pudiendo ser concebida como la síntesis supramolecular de nuevas estructuras cristalinas (predicción de la red topológica) y es por ello menos precisa²⁶.

1.3. SINTESIS DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN

Para la formación de un polímero de coordinación es necesario que se produzca el reconocimiento molecular y el autoensamblaje de los bloques de construcción que lo constituyen. En ocasiones, esto puede lograrse mezclando disoluciones de los mismos (*síntesis directa*) bajo unas determinadas condiciones (concentración, presión, temperatura, pH, etc.) generándose un sólido que frecuentemente es microcristalino o incluso no cristalino. En este punto hay que destacar que la obtención de monocristales válidos para su estudio por difracción de rayos X resulta crucial, ya que la elucidación estructural supone el punto de partida clave en el estudio de cualquier polímero de coordinación. La obtención de monocristales de tamaño adecuado supone en muchas ocasiones un gran desafío sintético ya que en general, la mayoría de los polímeros de coordinación son insolubles una vez sintetizados y la recristalización no es típicamente una opción²⁷, siendo necesario que los cristales se formen en el proceso de síntesis.

Por ello, el empleo de distintos métodos de síntesis puede permitir la obtención de cristales, así como influir en el tamaño de partícula o su morfología, pudiendo tener estos factores una gran influencia en las propiedades del material. Por otra parte, la búsqueda de métodos de síntesis cada vez más rápidos, sencillos y de menor coste, resulta muy relevante desde el punto de vista de la eficiencia energética y la viabilidad comercial.

Por todo ello, se han desarrollado diferentes métodos sintéticos que van desde métodos convencionales como la difusión o la síntesis solvotermal, a otros más recientes, como los métodos mecanoquímicos²⁸⁻³¹, el empleo de ultrasonidos³²⁻³⁴ o la síntesis electroquímica³⁵⁻³⁷. Es importante tener en cuenta que, partiendo de los mismos reactivos, la variación de las condiciones y métodos de síntesis puede traer consigo la formación de diferentes productos finales (polimorfos, isómeros, transformación de los ligandos, etc.).

En el siguiente apartado se describen los métodos de síntesis empleados en esta memoria.

1.3.1. MÉTODOS DE SÍNTESIS

SÍNTESIS DIRECTA

Este método es el más simple y, por tanto, presenta un mayor potencial desde un punto de vista de su posible explotación. Como ya se ha comentado anteriormente, se basa en la obtención de productos mediante un proceso de reconocimiento molecular al mezclar los diferentes reactivos. La formación de cristales puede tener lugar a partir de las disoluciones obtenidas, controlando los factores que influyen en la solubilidad de los compuestos: concentración y temperatura. Teniendo en cuenta estas variables pueden seguirse dos estrategias de cristalización: *cristalización por evaporación* del disolvente y *cristalización por enfriamiento* de la disolución. Cuanto más lentos sean estos procesos, el crecimiento cristalino estará más favorecido.

SÍNTESIS POR DIFUSIÓN

El principio básico de este método de síntesis es la formación de una interfase a través de la cual las especies difunden lentamente, favoreciéndose la formación de cristales. Existen diversas técnicas y modificaciones basadas en este principio, que dependen en gran medida de la solubilidad de los compuestos. En el caso de que los productos formados tengan una solubilidad muy baja, la técnica más empleada es la *difusión de disoluciones de reactivos* a través de la interfase formada al depositar una disolución de un reactivo(s) sobre otra (figura 1.3.1 a). Los disolventes empleados pueden ser distintos, pero es necesario que sean miscibles entre sí para que el proceso tenga lugar^{38, 39}. Suelen utilizarse disolventes con una diferencia en sus densidades lo suficientemente amplia para mejorar la separación de las fases, pudiéndose añadir pequeñas cantidades de otros líquidos, o una capa intermedia de disolvente que evite la precipitación inmediata de los productos⁴⁰. Esta técnica suele llevarse a cabo en recipientes de diámetro pequeño como tubos de RMN o empleando *tubos en H⁴¹* (figura 1.3.1 b). Otras técnicas que permiten la obtención de cristales implican el uso de geles en la interfase^{42, 43} o el empleo de disolventes o mezclas en los que los bloques de construcción presenten una muy baja solubilidad⁴⁴, ralentizando la difusión de las especies y por tanto, disminuyendo la velocidad de formación de los productos.

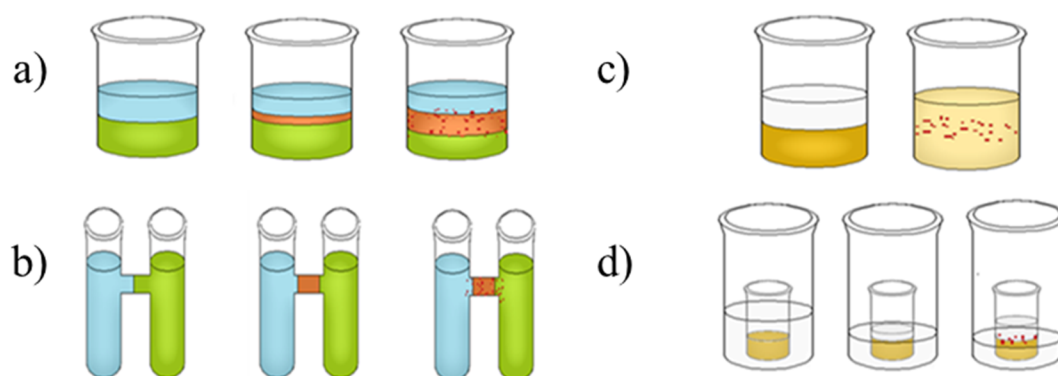


Figura 1.3.1. Representación esquemática de diferentes métodos de síntesis por difusión: a) difusión de disoluciones de reactivos, b) difusión en tubo en H, c) difusión de líquidos y d) difusión de vapor.

Si los productos finales presentan una mayor solubilidad, es posible obtener cristales mediante la *difusión de líquidos* (disolventes miscibles, de menor densidad, en los que la solubilidad es baja) sobre disoluciones del compuesto que se quiere cristalizar (figura 1.3.1 c). La adición se realiza lentamente evitando no romper la interfase y empleando recipientes estrechos; de esta manera la difusión del disolvente en la disolución trae consigo la precipitación, generándose núcleos cristalinos. Basándose en el mismo principio, la *difusión de vapor* supone una mejora ya que la formación de la interfase tiene lugar al depositarse moléculas de disolvente en estado gaseoso⁴⁵. Al tratarse de un proceso más lento, la cristalización está más favorecida, pero la técnica está limitada al uso de disolventes volátiles (figura 1.3.1 d).

SÍNTESIS SOLVOTERMAL

La síntesis solvotermal consiste en el calentamiento de la mezcla de reacción, en un reactor cerrado, a una temperatura superior al punto de ebullición normal del disolvente, originándose un aumento de la presión autógena en el reactor (figura 1.3.2). Típicamente, la síntesis se lleva a cabo en reactores denominados autoclaves, capaces de soportar las condiciones de alta presión y evitar la pérdida de componentes volátiles. Estas autoclaves son introducidas en un horno, donde se alcanzan temperaturas de entre 100 y 300 °C, con tiempos de reacción largos que pueden abarcar varios días.

Existen diversos factores como la temperatura, el tiempo de reacción y la velocidad de enfriamiento que son determinantes en la naturaleza del proceso y de los productos formados^{46, 47}. Así, el aumento de la temperatura en estas condiciones de alta presión incrementa la solubilidad de las especies, disminuye la viscosidad del disolvente y la obtención de compuestos de mayor cristalinidad es más probable. El tiempo de reacción es otro factor clave ya que a medida que aumenta, la formación de productos con mayor estabilidad termodinámica predomina sobre la formación de compuestos favorecidos cinéticamente. Además, cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento, el crecimiento cristalino a partir de la disolución estará favorecido.

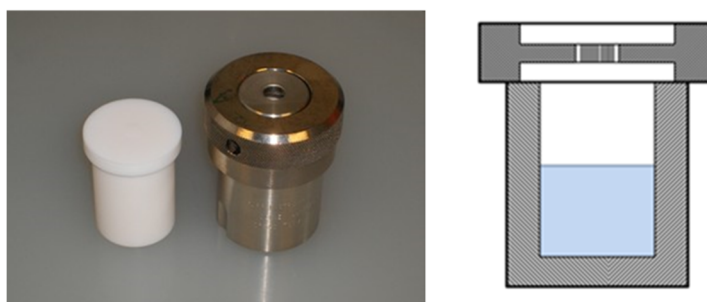


Figura 1.3.2. Fotografía de un reactor de teflón y una autoclave de acero empleados en síntesis solvotermal (izquierda) y esquema de su montaje (derecha).

Por otro lado, la riqueza de procesos químicos que pueden darse bajo estas condiciones es muy amplia⁴⁸⁻⁵⁰. Las altas presiones y temperaturas, y la presencia de iones metálicos, pueden promover reacciones redox, la formación de enlaces C-C^{51, 52}, hidrólisis^{53, 54}, transformaciones de ácidos carboxílicos⁵⁵, hidroxilación de anillos aromáticos⁵⁶, transformaciones de ligandos organoazufrados⁵⁷, entre otras. Esto representa una gran ventaja, ya que la formación *in situ* de los bloques de construcción puede facilitar la obtención de productos cristalinos de difícil acceso por otras vías.

SÍNTESIS SOLVOTERMAL ASISTIDA POR MICROONDAS

La aplicación de la radiación microondas en la síntesis química ha sido desarrollada principalmente por la industria farmacéutica, habiéndose sintetizado en las últimas décadas una gran variedad de compuestos orgánicos mediante este método⁵⁸⁻⁶⁰. En el año 2005 se publicó el primer ejemplo de su uso en la síntesis de polímeros de coordinación⁶¹, y desde entonces el empleo de este método en la preparación de estos

materiales ha cobrado mayor relevancia^{62, 63}, apareciendo en los últimos años nuevas aplicaciones como la preparación de submicroesferas⁶⁴, láminas delgadas⁶⁵ o membranas⁶⁶ basadas en polímeros de coordinación.

Este método se basa en los mismos principios que la síntesis solvotermal pero el calentamiento es producido por la absorción de radiación microondas. Esta se produce cuando las moléculas que poseen momento dieléctrico giran, intentando alinearse con el campo eléctrico alterno de la radiación electromagnética, y esta fricción genera calor. De esta forma pueden alcanzarse altas temperaturas rápidamente, ya que la radiación penetra en la mezcla y la energía se transfiere directamente, en vez de seguir un mecanismo de conducción y/o convección⁶⁷.

El calentamiento por microondas puede proporcionar una serie de ventajas frente a otros métodos: mejora en la velocidad de reacción^{68, 69}, aumento del rendimiento^{70, 71}, distribución homogénea del tamaño de partícula⁷²; a las que hay que sumar las propias de los métodos solvotermales. Otras ventajas que presenta este método son la posibilidad de mejorar la eficiencia energética y la sostenibilidad del proceso de síntesis, ya que pueden disminuirse drásticamente los tiempos de reacción y los volúmenes de disolvente empleados^{73, 74}. Así mismo, el uso de este método puede provocar la activación de enlaces, favoreciendo la aparición de especies químicas distintas a las obtenidas mediante métodos tradicionales⁵⁷.

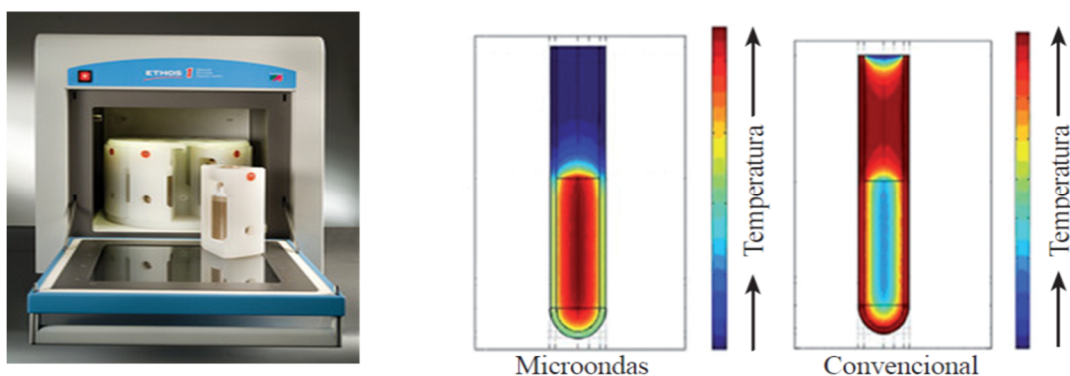


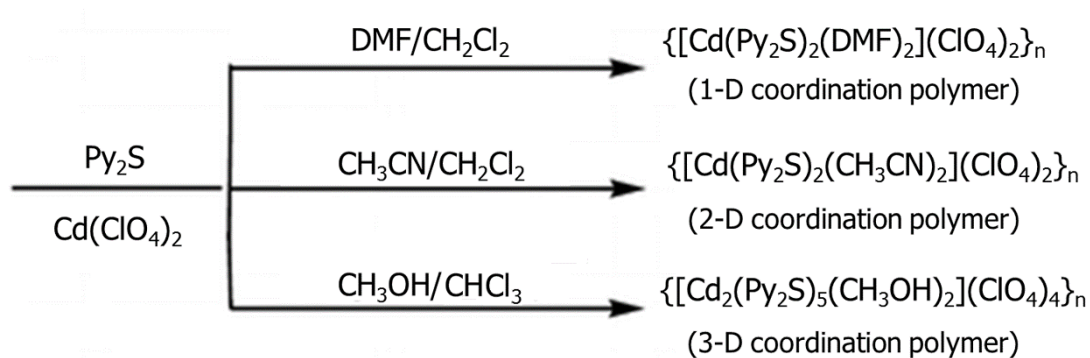
Figura 1.3.3. Fotografía del horno empleado para la síntesis solvotermal asistida por microondas (izquierda). Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento por microondas y uno convencional (derecha)⁷⁵.

1.3.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS

EFFECTO DEL DISOLVENTE

Un componente esencial en cualquier proceso de síntesis en disolución es el disolvente. Como punto de partida, la elección de un disolvente en la preparación de polímeros de coordinación se basa en la solubilidad de los bloques de construcción empleados, atendiendo a la polaridad, la presencia de grupos hidrófilos o hidrófobos, etc. Más allá de la solubilización de los reactivos, el disolvente puede jugar un papel decisivo en la naturaleza y arquitectura del polímero de coordinación obtenido, pudiendo coordinarse al metal, cocristalizar, situarse en huecos, controlar la formación de polimorfos, inducir transformaciones estructurales, etc. Además, es importante destacar que la presencia de disolvente puede tener también un efecto en las propiedades porosas, ópticas, magnéticas o catalíticas del compuesto formado⁷⁶.

Las moléculas de disolvente pueden actuar como ligandos, ya que en muchos de ellos, la presencia de átomos dadores hace posible la coordinación a los iones metálicos. Un ejemplo de la importancia que un disolvente con capacidad coordinante puede jugar en la preparación de PCs lo constituye el sistema $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ y el ligando 4,4'-dipiridilsulfuro (Py_2S)⁷⁷. Cuando la reacción se lleva a cabo en una mezcla de disolventes: DMF- CH_2Cl_2 , MeCN- CH_2Cl_2 y MeOH- CHCl_3 , dependiendo de la mezcla de disolventes empleada, se obtienen polímeros de coordinación con diferentes dimensionalidades, 1D, 2D y 3D respectivamente, estando en todos ellos coordinado al Cd la molécula del disolvente que tiene propiedades más dadoras (esquema 1.3.1).



Esquema 1.3.1. Reactividad del $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ y el ligando 4,4'-dipiridilsulfuro (Py_2S) donde se muestra el efecto del disolvente empleado en la formación de polímeros de coordinación con diferente composición y estructura⁷⁷.

En el caso de polímeros de coordinación porosos o MOFs, cuando el disolvente se puede introducir en la estructura como molécula huésped, el tamaño y la polaridad de los mismos pueden inducir a la formación de diferentes estructuras cristalinas. Este efecto se pone de manifiesto por ejemplo, en el caso de las reacciones solvotermales entre el MnCl_2 y el ligando 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (H_2dcbp) en una mezcla DMF- H_2O , siendo la proporción entre ambos disolventes determinante de la estructura del polímero 3D obtenido⁷⁸. Cuando la presencia de H_2O supera el 50% en volumen, se obtiene el compuesto $\{[\text{Mn}(\text{dcbp})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$, mientras que con una proporción mayor de DMF se forma el polímero $\{[\text{Mn}(\text{dcbp})](\text{DMF})_{0.5}\}_n$, debido al impedimento estérico originado por el disolvente (figura 1.3.4).

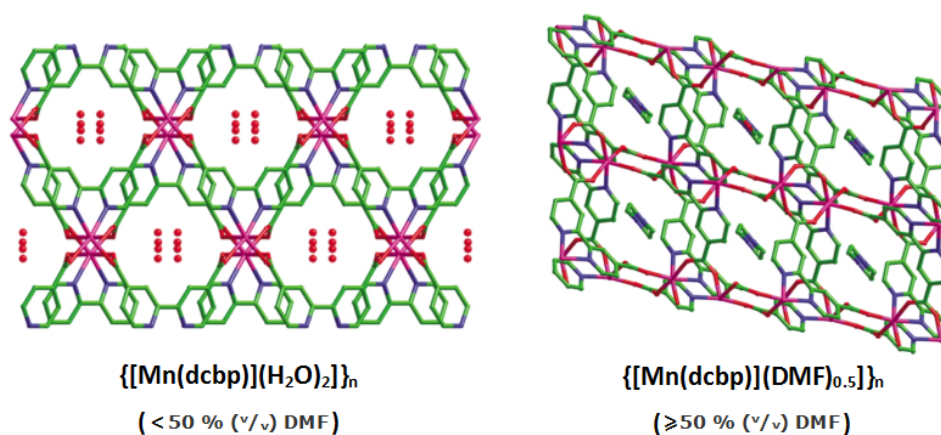


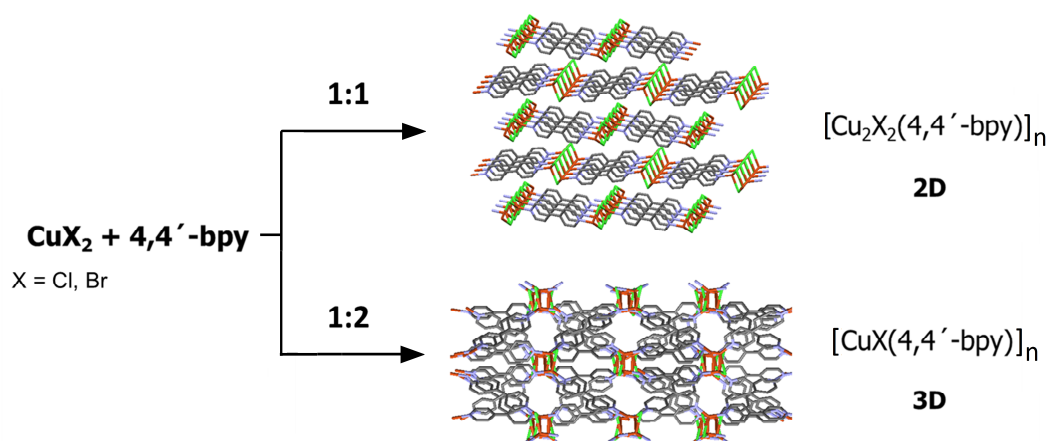
Figura 1.3.4. Representación de las estructuras cristalinas de los MOFs $\{[\text{Mn}(\text{dcbp})](\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (izquierda) y $\{[\text{Mn}(\text{dcbp})](\text{DMF})_{0.5}\}_n$ (derecha) obtenidos en función de la relación $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ empleada en la reacción entre MnCl_2 y el ligando H_2dcbp ⁷⁸.

EFFECTO DEL CONTRAÍÓN

Otro factor que puede influir en la estructura final del compuesto obtenido es el contraíón utilizado, existiendo diversos ejemplos en la literatura que ilustran su importancia. En particular, algunos sistemas con $\text{Ag}(\text{I})$ ponen de manifiesto la relevancia del contraíón en la síntesis de PCs. Por ejemplo, en el caso de las reacciones entre el ligando N,N'-di(piridil)oxamida con diferentes sales de plata AgX ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , PF_6^- y BF_4^-), bajo las mismas condiciones, se obtiene un compuesto molecular y tres polímeros de coordinación con estructuras cristalinas distintas⁷⁹. Del mismo modo, la utilización de diferentes sales de plata, en este caso AgNO_3 , AgCF_3SO_3 y AgClO_4 en la reacción con el ligando etilendiaminotetrapropionitrilo, proporciona tres polímeros de coordinación 1D, 2D laminar y 2D tipo caja respectivamente⁸⁰.

EFECTO DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA

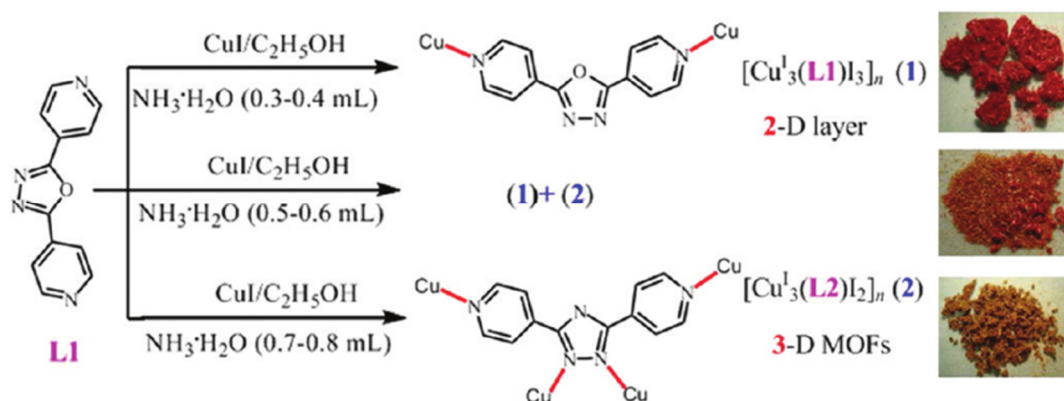
En la bibliografía pueden encontrarse diferentes ejemplos de cómo influye la relación estequiométrica de los reactivos empleada sobre los productos de reacción^{81, 82}. Este es el caso de la síntesis solvotermal de los polímeros basados en haluros de cobre (II) y 4,4'-bipiridina⁸³, en el que una relación Cu:4,4'-bpy (1:1) conduce a la obtención de un polímero 2D de composición $[\text{Cu}_2\text{X}_2(4,4'\text{-bpy})]_n$, mientras que la misma reacción con una relación 1:2 hace que el producto formado sea el polímero 3D de composición $[\text{CuX}(4,4'\text{-bpy})]_n$ (esquema 1.3.2). Otro ejemplo similar lo constituye la reacción entre AgCF_3SO_3 y 1,4-bis(piridin-2-metoxi)benceno⁸⁴, donde el cambio de estequiometría en reacciones llevadas a cabo en las mismas condiciones, implica la formación de un polímero monodimensional $[\text{Ag}(\text{L})\text{CF}_3\text{SO}_3]_n$ y de un polímero bidimensional $[\text{Ag}(\text{L})_2\text{CF}_3\text{SO}_3]_n$ al emplear estequiometrias 1:1 y 1:2, respectivamente.



Esquema 1.3.2. Efecto de la relación estequiométrica en la síntesis a partir de CuX_2 y 4,4'-bpy, obteniendo los polímeros de coordinación $[\text{Cu}_2\text{X}_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ y $[\text{CuX}(4,4'\text{-bpy})]_n$ ⁸³.

EFFECTO DEL pH

El pH es otro factor que puede tener influencia en la síntesis de polímeros de coordinación. Así, en las reacciones solvotermales llevadas a cabo entre CuI y el ligando bis(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol, en función de la cantidad de amoníaco empleada, tiene lugar la formación de un polímero de coordinación 2D o de un polímero 3D en el que el ligando sufre una transformación *in situ*⁸⁵ (esquema 1.3.3). Otro ejemplo de la influencia del pH en la formación de PCs es el sistema basado en metales alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba) y el ácido 3,5-pirazoldicarboxílico (H₃pdc)⁸⁶. En este caso, el uso de valores más altos de pH trae consigo la formación de estructuras de mayor dimensionalidad, encontrándose polímeros de dimensionalidad menor cuando el pH de la reacción disminuye.



Esquema 1.3.3. Reactividad entre el CuI y el ligando bis(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol bajo condiciones solvotermales, en función del pH empleado⁸⁵.

1.4. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN

Como ya se ha comentado, la principal motivación para el diseño y síntesis de polímeros de coordinación se basa en las propiedades exhibidas por los mismos y en su posible aplicación como materiales funcionales (figura 1.4.1). A lo largo de las últimas décadas se han encontrado interesantes propiedades como porosidad⁸⁷, adsorción de gases⁸⁸, intercambio iónico⁸⁹, catálisis⁹⁰, aprovechamiento energético⁹¹, separación de gases⁹², conductividad⁹³, luminiscencia^{94, 95}, ferroelectricidad⁹⁶, magnetismo⁹⁷, óptica no lineal⁹⁸, entre otras, pudiendo estar presentes varias de ellas en el mismo compuesto, tratándose en ese caso de un *material multifuncional*. Si bien, estos compuestos en la actualidad no han alcanzado todavía relevancia a nivel industrial⁹⁹⁻¹⁰¹, sus propiedades y potenciales aplicaciones convierten a los polímeros de coordinación en una emergente clase de compuestos con un futuro prometedor en el ámbito de la ciencia de materiales^{7, 102-105}.

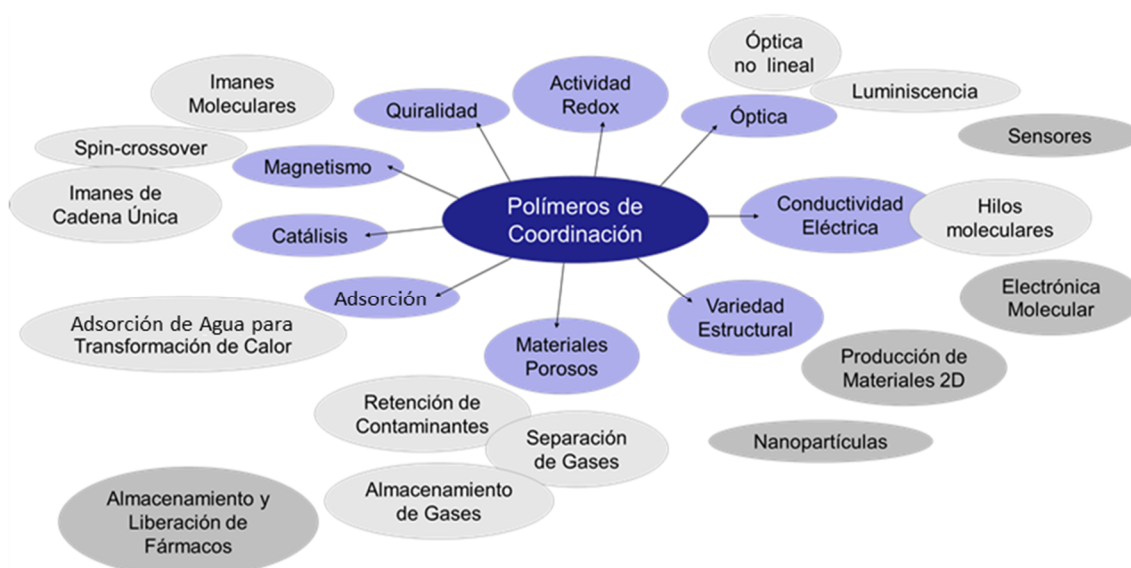


Figura 1.4.1. Resumen esquemático de las diferentes propiedades y potenciales aplicaciones de los polímeros de coordinación¹⁰⁶.

En este apartado se describen con más detalle algunas de las propiedades estudiadas en los compuestos preparados en el trabajo de esta tesis doctoral:

1.4.1. FOTOLUMINISCENCIA

PRINCIPIOS BÁSICOS

La fotoluminiscencia es un fenómeno físico que consiste en la emisión de luz por parte de una sustancia provocada por la absorción de fotones. Esta absorción implica la promoción de electrones a estados de mayor energía (estados excitados) y una posterior relajación. Dicha relajación puede tener lugar a través de procesos no radiativos (relajación vibracional, conversión interna) o radiativos, dando lugar a la emisión de luz.

Cuando la transición tiene lugar entre estados con la misma multiplicidad de espín el fenómeno se denomina *fluorescencia*, teniendo lugar en tiempos de entre 10^{-8} y 10^{-10} s. Por su parte, la *fosforescencia* consiste en el proceso de relajación radiativo entre estados con diferente multiplicidad de espín. Al tratarse de transiciones prohibidas, el decaimiento desde el estado triplete a singlete puede tener lugar en milisegundos o incluso horas (figura 1.4.2).

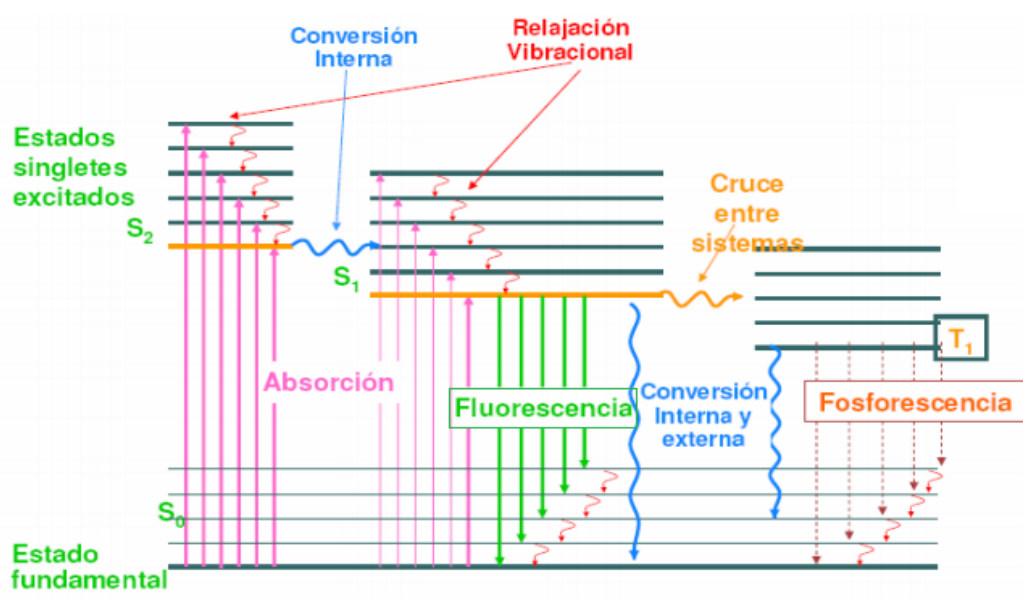


Figura 1.4.2. Diagrama de Jablonski mostrando las posibles transiciones que pueden darse entre diferentes estados electrónicos.

Al estudiar las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos de coordinación, hay que tener en cuenta que los orbitales no están igualmente localizados en el metal y

en el ligando. Por ello, pueden darse diferentes tipos de transiciones dependiendo de dónde esté más localizado el estado excitado implicado¹⁰⁷:

- Transiciones centradas en el metal (CM)

En el caso de metales con la capa d incompleta, implica una transición entre orbitales d del metal ($d-d$), estando asociada normalmente con bajos rendimientos cuánticos y tiempos de vida media cortos. Este tipo de transición no es posible con metales con configuración d^{10} , teniendo lugar transiciones tipo $d-(n+1)s$ o $d-(n+1)p$. En ocasiones la emisión puede venir de un estado excitado propiciado por interacciones de tipo metal-metal, observándose en compuestos dimetálicos, clústers o polímeros, o por interacciones debidas al empaquetamiento cristalino¹⁰⁸.

- Transiciones centradas en el ligando o intraligando (IL)

Estas transiciones son propias del ligando, siendo fácilmente identificables cuando se compara el espectro de emisión del complejo con el del ligando libre en las mismas condiciones.

- Transiciones de transferencia de carga del metal al ligando (TCML)

Las transiciones de este tipo se dan en casos en los que un electrón de un orbital centrado en el metal promociona a un orbital centrado en el ligando, $d-\pi^*$. Las polipiridinas, con orbitales π^* deslocalizados de baja energía son un buen ejemplo de ligandos aceptores de carga¹⁰⁹.

- Transiciones de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM)

Estas transiciones son procesos inversos a las anteriores, TCML, siendo típicas entre metales con deficiencia electrónica y ligandos con elevada capacidad donante, como los haluros o los tiolatos.

- Transiciones de transferencia de carga del metal al metal (TCMM)

Este tipo de transiciones son muy poco frecuentes y pueden darse en compuestos con presencia de más de un tipo de centro metálico, estando más favorecida cuanto mayor sea la diferencia entre la capacidad reductora u oxidante de los metales implicados.

- Transiciones de transferencia de carga del ligando al ligando (TCLL)

Esta transición se basa en la transferencia desde un ligando con capacidad donante a otro ligando que actúa como aceptor, mediando el centro metálico en dicha transferencia.

- Transiciones de transferencia de carga intraligando (TCIL)

En ocasiones, un ligando puede presentar una parte oxidante y otra reductora haciendo posible que este tipo de transiciones tengan lugar. La más común consiste en la promoción de un electrón desde un enlace σ M-L a un orbital π^* del propio ligando.

Las propiedades fotoluminiscentes de una sustancia vienen determinadas por su espectro de emisión, para una determinada longitud de onda de excitación, por el rendimiento cuántico (Φ), definido como el cociente entre el número de fotones emitidos y absorbidos, y por el tiempo de vida media, que se refiere al tiempo promedio en el que la molécula permanece en su estado excitado antes de emitir un fotón.

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN CON PROPIEDADES LUMINISCENTES

Los complejos metálicos constituyen una importante familia de compuestos fotoluminiscentes y por esta razón, sus propiedades como materiales emisores de luz han sido ampliamente estudiadas desde la segunda mitad del siglo XX. En 1970 se publicó el primer artículo recogiendo las investigaciones realizadas en este campo¹¹⁰, habiéndose incrementado en las décadas siguientes el número de publicaciones relacionadas^{111, 112}. Del mismo modo, los PCs son capaces de actuar como materiales luminiscentes, y debido al gran avance experimentado por estos compuestos en los últimos años, en la literatura son numerosos los ejemplos donde las propiedades luminiscentes de polímeros de coordinación han sido estudiadas. Estas propiedades, junto con la gran versatilidad estructural y la posibilidad de diseño, han permitido el desarrollo de estos compuestos como materiales con potenciales aplicaciones como LEDs, sensores, termómetros luminiscentes moleculares, en óptica no lineal, en imagen biomédica, fotocatalisis, etc^{94, 95, 113, 114}.

Dentro de esta variedad de aplicaciones, uno de los campos que atrae mayor interés se centra en la obtención de dispositivos emisores de luz (LEDs), especialmente aquellos con emisión blanca, como alternativa eficiente en iluminación. Por otro lado, los compuestos con emisión en el IR cercano presentan una amplia variedad de

potenciales aplicaciones⁹⁴: fuentes de iluminación en visión nocturna, dispositivos electrónicos de consumo, análisis espectroscópico y sistemas de telecomunicación óptica.

Muchos polímeros de coordinación presentan cavidades o poros en su estructura (MOFs) que pueden ser ocupados por diferentes compuestos. En ocasiones, esta interacción anfitrión-huésped conlleva una variación en las propiedades luminiscentes del sistema, denominándose a este fenómeno *vapocromismo*¹¹⁵⁻¹¹⁷. Esta propiedad posibilita su utilización como sensores luminiscentes, encontrándose un gran número de ejemplos en la bibliografía^{118, 119}. En este contexto, una muestra de la capacidad de estos materiales para actuar como sensores lo constituye el uso de MOFs luminiscentes en la detección de moléculas explosivas. Por motivos de seguridad, la detección de este tipo de compuestos resulta de gran importancia y algunos PCPs luminiscentes han demostrado ser útiles en la detección rápida y reversible de compuestos nitroaromáticos explosivos¹²⁰⁻¹²² (figura 1.4.3).

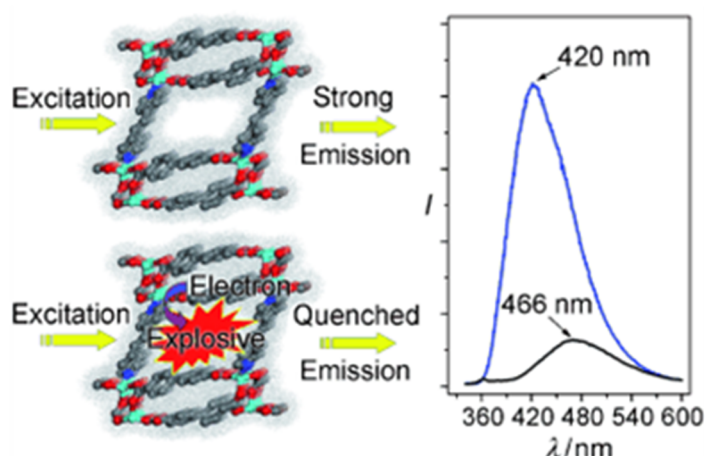


Figura 1.4.3. Ilustración de la desactivación de la fluorescencia debido a la absorción del analito en el compuesto $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{bpee})]$ (bpdc= 4,4'-bifenildicarboxilato; bpee= 1,2-bis(4-piridil)etileno) junto con los espectros de emisión antes (azul) y después (negro) de la exposición a vapores de DMNB (2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano) a temperatura ambiente durante 10 s^{120} .

Otra posible aplicación basada en las propiedades luminiscentes de los polímeros de coordinación es el empleo de estos materiales como termómetros luminiscentes. Recientemente se ha investigado la capacidad de los polímeros de coordinación $\text{Eu}_{0.0069}\text{Tb}_{0.9931}\text{-DMBDC}$ (DMBDC= 2,5-dimetoxi-1,4-benzenodicarboxilato)¹²³ y $\text{Tb}_{0.957}\text{Eu}_{0.043}\text{cpda}$ (cpda= 5-(4-carboxifenil)-2,6-piridindicarboxilato)¹²⁴ para determinar

la temperatura, existiendo una excelente correlación lineal entre la temperatura y la intensidad de emisión en un amplio rango de temperaturas (figura 1.4.4).

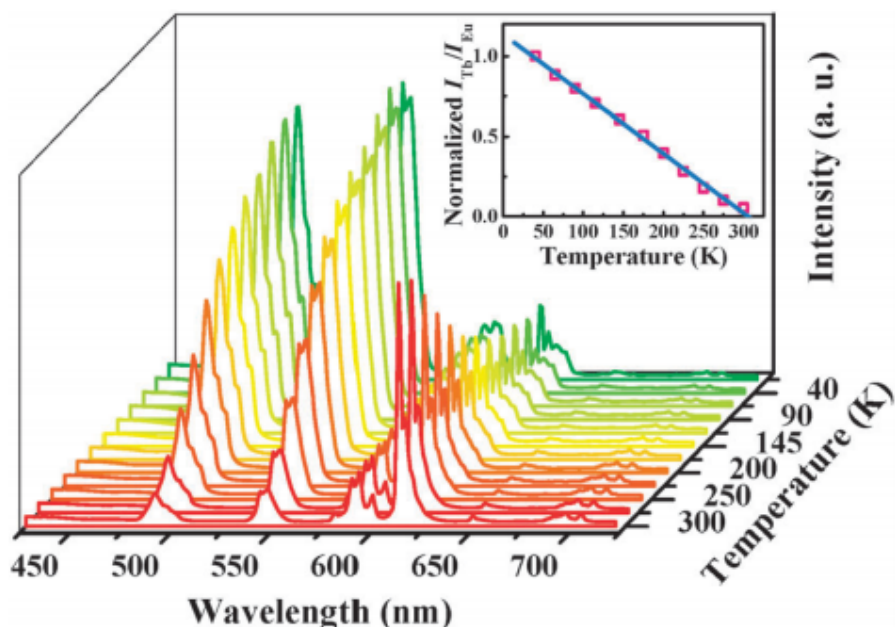


Figura 1.4.4. Espectro de emisión de $\text{Tb}_{0.957}\text{Eu}_{0.043}\text{Cpda}$ tomado entre 40 y 300 K, excitado a 335 nm. Insertado: dependencia de la relación de intensidades del Tb^{3+} (546 nm) frente al Eu^{3+} (615 nm) y su ajuste lineal¹²⁴.

En el campo de la biomedicina, en los últimos años se han publicado algunos trabajos en los que polímeros de coordinación luminiscentes han demostrado ser útiles como agentes de contraste en imagen óptica^{125, 126} y por resonancia magnética¹²⁷. La aplicación de estos compuestos luminiscentes en la obtención de imágenes puede ser empleada a su vez para guiar, seguir y cuantificar procesos de liberación de fármacos¹²⁸.

En este sentido, cabe destacar el desarrollo de un sistema basado en un MOF nanoestructurado con ligandos carboxilato y Fe, en el que la sustitución parcial del ligando (ácido tereftálico) por ácido 2-aminotereftálico permite la incorporación de una molécula luminiscente (BODIPY= boro-dipirrometano) y un agente antitumoral (ESCP= etoxisuccinato de cisplatino) mediante la reacción de estas con los grupos amino, manteniendo la estructura original del polímero (figura 1.4.5). De esta forma, a medida que el polímero se degrada, se liberan ambos compuestos, pudiendo realizar un seguimiento de la liberación del fármaco gracias a la presencia del agente de contraste¹²⁹.

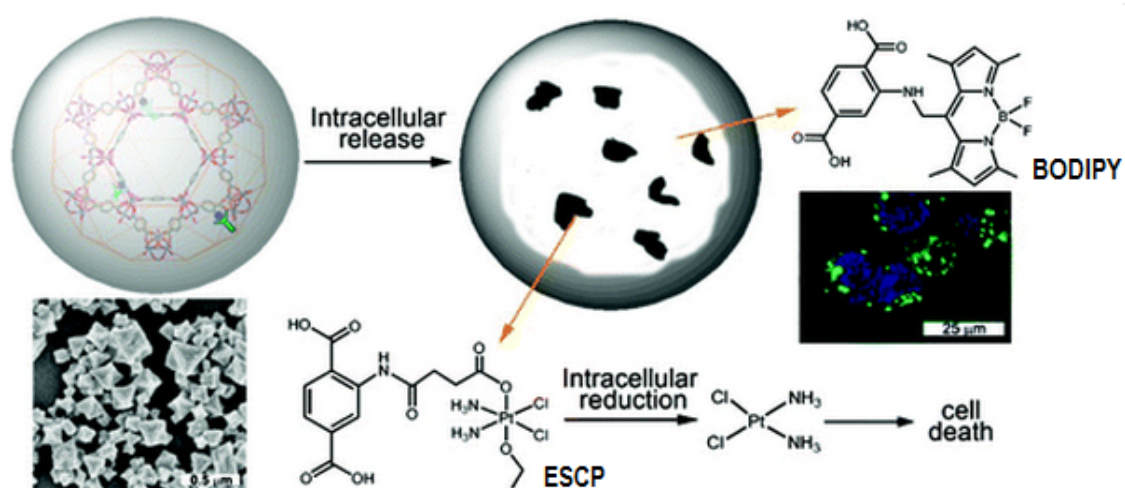


Figura 1.4.5. Esquema del proceso de liberación del fármaco (ESCP) y el agente de contraste (BODIPY) en el MOF $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BDC})_3$ ¹²⁹.

1.4.2. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

PRINCIPIOS BÁSICOS

La conductividad eléctrica (σ) es una propiedad física que cuantifica la habilidad para permitir el paso de corriente eléctrica que presenta un material bajo unas determinadas condiciones. Su unidad en el SI son $S \cdot m^{-1}$, empleándose con frecuencia el $S \cdot cm^{-1}$.

Como es conocido, en virtud del comportamiento eléctrico de un material, se pueden distinguir tres tipos de materiales: conductores, semiconductores o aislantes (figura 1.4.6). En una primera aproximación, el valor de la conductividad a temperatura ambiente puede ser indicativo de a que tipo pertenece, para establecer el mecanismo de conducción se requieren otros estudios adicionales como por ejemplo, determinar la variación de la conductividad con la temperatura. Así, los metales muestran un incremento de la conductividad al disminuir la temperatura, mientras que los semiconductores y los aislantes exhiben un comportamiento opuesto.

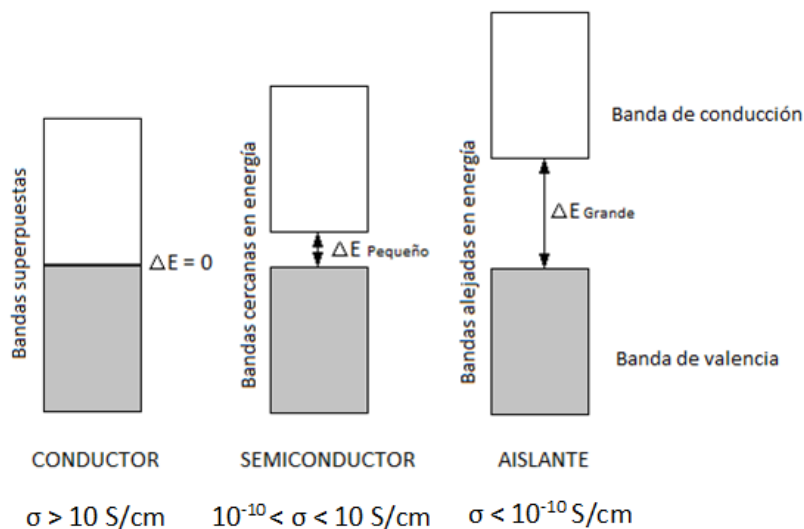


Figura 1.4.6. Diagrama de bandas para un sólido conductor, semiconductor y aislante.

En los semiconductores clásicos, la dependencia de la conductividad con la temperatura se explica a partir del modelo de bandas. De esta forma, el número de portadores de carga y por tanto la conductividad, depende de la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, donde la energía de activación E_a es la mitad de la energía del gap ($E_a = \frac{1}{2} E_g$) y σ_0 es el factor preexponencial.

Cuando se trata de polímeros de coordinación, el mecanismo de conducción puede cambiar de un modelo de bandas a uno localizado. En este modelo localizado, las cargas se mueven a través de un mecanismo llamado “hopping”, que es el término utilizado para describir el “salto” de las cargas a través de un mecanismo cuántico tipo túnel asistido por fonones¹³⁰. El modelo “hopping” describe la conductividad con una ley exponencial modificada: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^a]$, donde el exponente “a” está relacionado con la dimensión electrónica de la muestra, $a = 1/(1 + d)$, siendo d la dimensionalidad. Por lo tanto, para los sistemas de una, dos y tres dimensiones, el valor de “a” es 1/2 , 1/3 y 1/4, respectivamente.

DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La determinación de la conductividad eléctrica de un material se realiza obteniendo el valor de su resistividad eléctrica (ρ), ya que ambas propiedades son recíprocas ($\sigma = \rho^{-1}$). Según la ley de Ohm, la resistencia eléctrica (R) viene dada como el cociente entre la diferencia de potencial (V) y la intensidad de corriente (I), de forma que $R = V/I$. Puesto que la resistividad es una propiedad intrínseca, para un material con una sección transversal (A) y una longitud entre los contactos (l), la resistividad eléctrica se define como $\rho = R \cdot A/l$, y por tanto la conductividad eléctrica como $\sigma = l/R \cdot A$. La determinación de la conductividad mediante este procedimiento supone el cumplimiento de la ley de Ohm, o lo que es lo mismo, una dependencia lineal entre el voltaje y la intensidad de corriente. Sin embargo, los semiconductores y muchos conductores de baja dimensionalidad se desvían de la ley de Ohm, excepto en un rango de corriente muy pequeño, es decir, a voltajes próximos a cero (figura 1.4.7). De esta forma, para la determinación de la conductividad eléctrica, se realiza una medida de la diferencia de potencial en función de la intensidad de corriente, calculándose la resistencia como la pendiente de la recta en el intervalo donde se cumple la ley de Ohm.

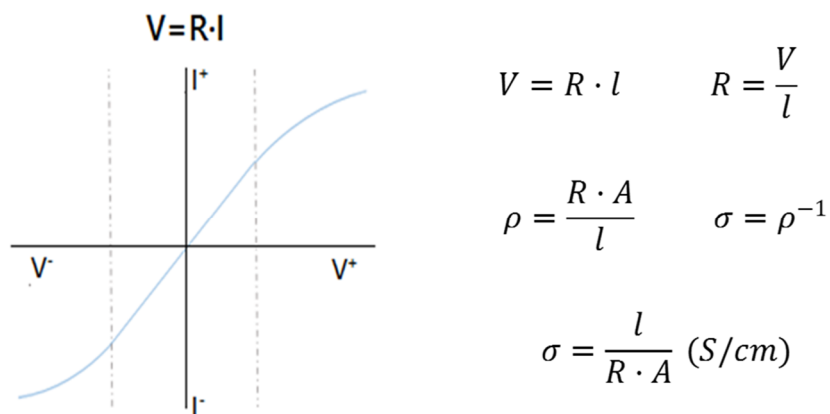


Figura 1.4.7. Gráfica I/V típicamente obtenida en la determinación de la conductividad de PCs mostrando la región de dependencia lineal ($V=R \cdot I$).

A la hora de caracterizar eléctricamente un sólido, hay que tener en cuenta los distintos factores de los que depende la conductividad. Puesto que la conductividad generalmente se ve afectada por la temperatura y la determinación de la resistencia depende de que haya un comportamiento óhmico, es necesario indicar el rango de intensidad y la temperatura empleados en cada medida. También es importante tener en cuenta la resistencia de contacto que se produce entre la muestra y los hilos empleados para realizar la medida. En el caso de que esta resistencia sea mucho mayor que la de la propia muestra, la medida de la resistencia será debida a la resistencia de contacto.

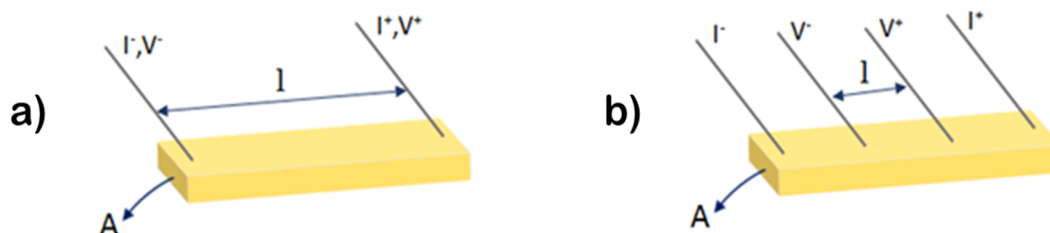


Figura 1.4.8. Representación esquemática del método de dos (a) y cuatro contactos (b).

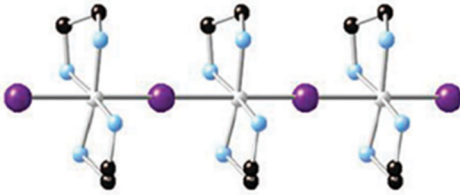
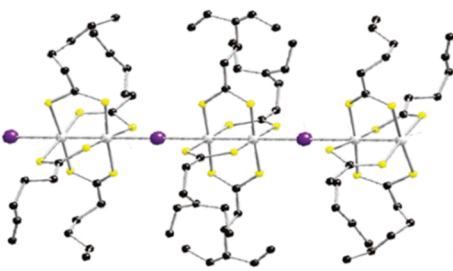
Para evitar el efecto de la resistencia del contacto, se ha diseñado un método denominado método de cuatro contactos. En él se utilizan cuatro contactos paralelos, empleando los dos externos para aplicar la corriente y los dos internos para medir la

diferencia de potencial, utilizándose el valor de la distancia entre estos contactos para calcular la resistencia (figura 1.4.8); de esta manera, solo se mide la resistencia de la muestra, evitando el efecto de la resistencia de contacto. Este método presenta el inconveniente de que en ocasiones el tamaño de la muestra es muy pequeño y no permite el uso de cuatro contactos. Otro problema asociado a la medida de la conductividad es la falta de homogeneidad y la anisotropía de la muestra. La anisotropía puede ser inherente (estructuras de baja dimensionalidad) u ocasionada por la morfología de la muestra (monocristales, pastillas, películas delgadas...). El efecto de la anisotropía de forma puede evitarse mediante el uso de dos métodos, el método van der Pauw y el método de cuatro puntos, mientras que el método Montgomery¹³¹ es utilizado cuando la anisotropía es inherente al compuesto.

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN CON PROPIEDADES ELÉCTRICAS

El estudio de las propiedades eléctricas en compuestos de coordinación se remonta a la década de los 70, cuando se publicaron diversos trabajos en los que se determinó la conductividad eléctrica de algunos compuestos lineales tipo MX de Pt con valencia mixta^{132, 133}. Durante los años 80 se amplió el estudio de las propiedades eléctricas a compuestos basados en cadenas tipo MX y MMX con diferentes metales del grupo 10^{130, 134, 135}.

Desde entonces, se ha incrementado el número de polímeros de coordinación caracterizados eléctricamente, ampliándose el estudio a diferentes familias de compuestos⁹³. Esta tendencia puede entenderse como consecuencia del desarrollo en la síntesis y caracterización de los PCs durante las últimas décadas, habiéndose ampliado enormemente el abanico de bloques de construcción empleados en la obtención de los mismos. De esta forma, puede encontrarse una gran variedad estructural de polímeros de coordinación con propiedades eléctricas, presentando diferentes dimensionalidades, y diversidad en cuanto a la naturaleza de los ligandos y los átomos metálicos utilizados.

Compuestos	Conductividad (S/cm)	
	Pastilla prensada	Monocristal
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$	$10^{-15} \text{ } ^{a,c}$	$<10^{-11} \text{ } ^{a,c}$
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}_4$	$5 \cdot 10^{-13} \text{ } ^{a,c}$	$<10^{-10} \text{ } ^{a,c}$
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2]\text{I}_4$	$10^{-9} \text{ } ^{a,c}$	$10^{-3} \text{ } ^b$ $<10^{-8} \text{ } ^a$
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{BF}_4)_4$		$1 \text{ } ^b$ $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ } ^a$
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$		$2,0 \cdot 10^{-15} \text{ } ^a$
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_4$		$3,0 \cdot 10^{-11} \text{ } ^a$
$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_4$		$1,8 \cdot 10^{-8} \text{ } ^a$

Compuestos	Conductividad (S/cm)
$\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}$	$2 \text{ } ^{a,c} / 10^{6,c}$ $7 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{a,c,d} / 13 \text{ } ^a$
$\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$	$5\text{-}30 \text{ } ^a$
$\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$	$0,23 \text{ } ^a$
$\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$	$17\text{-}83 \text{ } ^a$
$\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$	$0,3\text{-}1,4 \text{ } ^a$
$\text{Pt}_2(n\text{-HexCS}_2)_4\text{I}$	$2 \cdot 10^{-3} \text{ } ^a$

^aTemp.amb. y 1 bar. ^bTemp.amb. y 160 kbar. ^cMétodo de cuatro contactos.
^aTemp.amb. y 1 bar. ^bTemp.amb. y 7 GPa.
^cMétodo de dos contactos. ^dPastilla prensada

Tabla 1.4.1. Valores de conductividad para compuestos tipo $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{X}_4$ utilizando el método de dos contactos (izquierda) y compuestos tipo MMX $\text{Pt}_2(\text{R-CS}_2)_4\text{I}$ (R = cadena alquílica), medidos en monocristales con cuatro contactos (derecha). Representación de las estructuras de $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_4$ y $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$ como ejemplo de cada tipo estructural (arriba)⁹³.

En general, los sistemas más estudiados han sido los monodimensionales, siendo los compuestos pioneros tipo MX y MMX los más destacados¹³⁶. Algunos ejemplos representativos de estas familias son los polímeros de coordinación de Pt de fórmula $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{X}_4$ (en = etilendiamina) de tipo MX, y los de tipo MMX, $\text{Pt}_2(\text{R-CS}_2)_4\text{I}$, constituidos por ligandos ditiocarboxilato. Los valores de conductividad de estos compuestos se muestran en la tabla 1.4.1, donde puede observarse como los compuestos tipo MMX con ligandos ditiocarboxilato presentan valores de conductividad más elevados ($10^{-3}\text{-}10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) que los compuestos tipo MX, con valores por debajo de $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Otros ejemplos de sistemas monodimensionales cuyas propiedades eléctricas han sido investigadas son los polímeros de coordinación basados en cianopiridinas¹³⁷, nucleobases^{138, 139}, ligandos organoazufrados^{140, 141}, ligandos macrocíclicos¹⁴² e hidrocarburos aromáticos¹⁴³ como bloques de construcción.

A pesar de que el estudio de las propiedades eléctricas de los polímeros de coordinación monodimensionales ha sido mucho mayor que el de los sistemas bi- y tridimensionales, pueden encontrarse diversos ejemplos en la literatura. En la tabla

1.4.2, se recogen los valores de conductividad que presentan algunos PCs 2D con ligandos N-dadores^{144, 145} y organoazufrados¹⁴⁶⁻¹⁴⁹ y polímeros de coordinación 3D con diferentes tipos de ligandos.

Compuestos 2D	Conductividad (S/cm)	Compuestos 3D	Conductividad (S/cm)
[Cu ₂ Br(IN) ₂] _n	1,2·10 ⁻⁵	[[Rh ₂ (acam) ₄] _n ·6nH ₂ O	1,4·10 ⁻³
Ag ₂ (CA)	5·10 ⁻³ ^a	Cu((CH ₃) ₂ DCNQI) ₂	10 ⁻³
	2·10 ⁻⁵ ^b	[Cu ₆ (μ-4-SpyH) ₄ I ₆] _n	1,97·10 ⁻⁹
[Ag(C ₅ H ₄ S ₅)CF ₃ SO ₃] _n	<10 ⁻¹²		6,32·10 ⁻⁷ ^a
Ni ₂ (C ₄ N ₂ H ₃ S) ₄	5·10 ⁻³	[[Ag(H ₂ btc) ₂]{Ag ₂ (Hbtc)}]	1,06·10 ⁻⁶
[Ag(C ₅ H ₄ NS)] _n	2,04·10 ⁻⁵	[Ag ₄ (O ₃ PCH ₂ CH ₂ PO ₃)]	7·10 ⁻⁷ ^b
CuHT	120		

^aParalelo al plano *bc*. ^bPerpendicular al plano *bc*.

Tabla 1.4.2. Valores de conductividad para PCs 2D con ligandos N-dadores (IN= isonicotinato¹⁴⁵, CA= ác. cianúrico¹⁴⁴) y ligandos organoazufrados (C₅H₄S₅= 4,5-etilenditio-1,3-ditio-2-tiona¹⁴⁶, C₄N₂H₃S= pirimidin-2-tiol¹⁴⁸, C₅H₄NS= piridin-2-tiolato¹⁴⁷, HT= 4-hidroxitiofenolato¹⁴⁹) (izquierda) y PCs 3D (acam= CH₃CONH₂¹⁵⁰, DCNQI= N,N'-dicianoquinonadiimina¹⁵¹, 4-SpyH= pirimidil-4-tiolato⁴⁶, H₃btc= ác. 1,3,5-benzenotricarboxílico¹⁵², O₃PCH₂CH₂PO₃¹⁵³) (derecha).

Así, un ejemplo de polímero de coordinación con excelentes propiedades conductoras es el compuesto [Ni₃(HITP)₂]_n (HITP= 2,3,6,7,10,11-hexaminotriphenileno)¹⁵⁴ presentando un valor de conductividad de 2 S·cm⁻¹, medido en pastilla, empleando el método de dos contactos a temperatura ambiente. Además, este polímero ha sido obtenido en forma de película delgada, con un espesor aproximado de 500 nm, mostrando un valor de conductividad de 40 S·cm⁻¹ a temperatura ambiente. La conductividad de esta película presenta un incremento lineal al aumentar la temperatura entre 77 y 450 K, siendo reversible con el enfriamiento (figura 1.4.9), lo que demuestra la naturaleza semiconductora del polímero. Los excelentes valores de conductividad mostrados por este compuesto, junto con la posibilidad de preparar películas del mismo, así como la coexistencia de otras propiedades (magnetismo, porosidad), lo convierten en un excelente candidato para la preparación de dispositivos electrónicos.

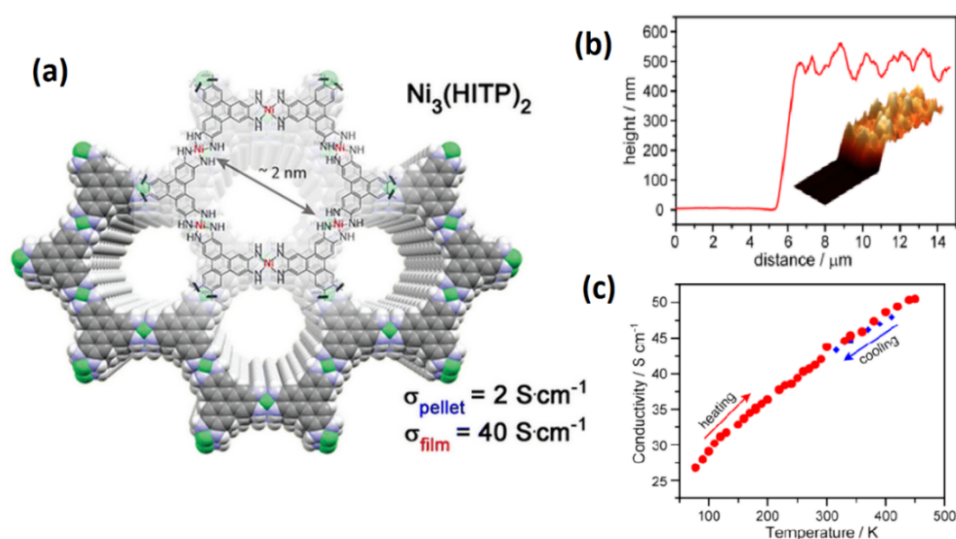


Figura 1.4.9. a) Representación de la estructura de $[\text{Ni}_3(\text{HITP})_2]_n$. b) Perfil de altura junto con la correspondiente imagen 3D de AFM. c) Medida de la conductividad a temperatura variable de una película de $\sim 500 \text{ nm}$ de espesor de $[\text{Ni}_3(\text{HITP})_2]_n$, con el método van der Pauw¹⁵⁴.

Otro ejemplo ilustrativo es el del polímero de coordinación laminar Cd-MOF, basado en los ligandos 4,4'-azobis(piridina) y 5-hidroxiisofthalato (figura 1.4.10), cuya conductividad presenta un valor de 1.9 S cm^{-1} , realizando la medida sobre una película delgada, con un espesor estimado en 400 nm, donde se ha determinado su comportamiento semiconductor tipo n, en base a cálculos teóricos¹⁵⁵. Adicionalmente, este compuesto se ha utilizado en la fabricación de un dispositivo de tipo sándwich ITO/Cd-MOF/Al (ITO= óxido de In-Sn) que se comporta como un *diodo de barrera Schottky*, mostrando unas características excelentes en comparación con otros dispositivos fabricados con compuestos orgánicos semiconductores.

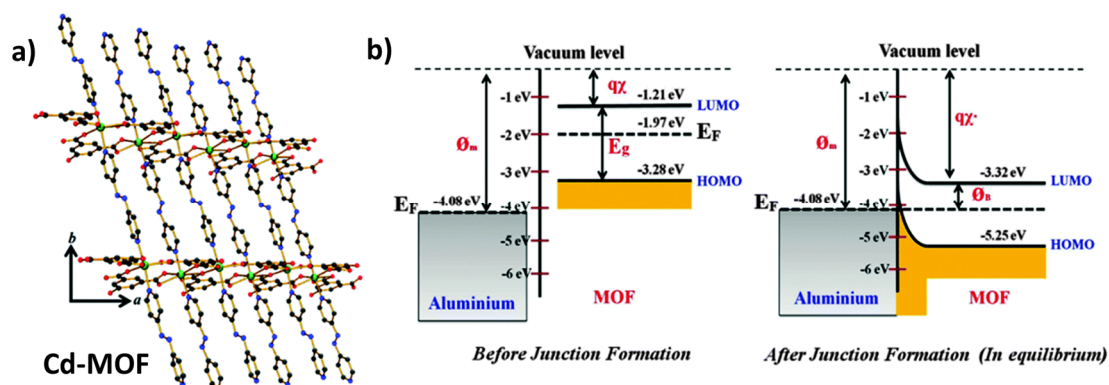


Figura 1.4.10. a) Representación de la estructura bidimensional del compuesto Cd-MOF. b) Diagrama de energía de bandas del aluminio y de Cd-MOF antes y después de la unión¹⁵⁵.

1.5. NANOMATERIALES BASADOS EN POLIMEROS DE COORDINACIÓN

La síntesis de nanomateriales es en la actualidad una de las ramas más activas dentro de la ciencia de materiales. El enorme interés generado por este nuevo tipo de materiales se deriva de las características únicas que presentan algunos materiales al disminuir sus dimensiones y alcanzar la escala nanométrica. Esto no solo puede traer consigo una mejora de sus propiedades como consecuencia del aumento de su área superficial respecto a los materiales macroscópicos, sino que también es posible encontrar fenómenos y propiedades físicas totalmente nuevas¹⁵⁶. Por otro lado, la creciente demanda en cuanto a la miniaturización por parte de la industria microelectrónica, así como del sector biomédico^{157, 158}, hace necesaria la obtención de materiales en la nanoescala para su posible aplicación.

De esta forma, la nanotecnología persigue el desarrollo de nuevos sistemas, aparatos o dispositivos basados en el uso de nanomateriales, capaces de presentar propiedades únicas y ser económicamente viables a través del control de la materia a nivel nanoscópico.

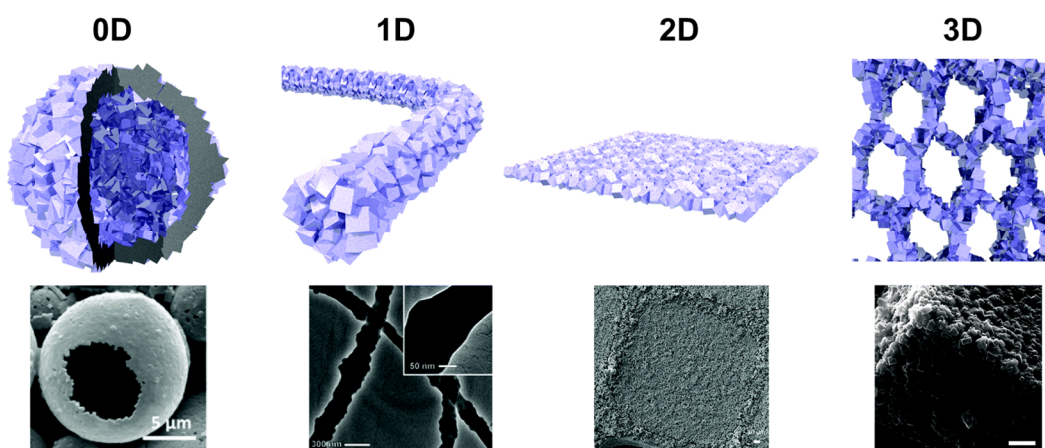


Figura 1.5.1. Clasificación de los nanomateriales según su dimensionalidad¹⁵⁹.

Un nanomaterial se define como aquel en el que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros. En base a sus dimensiones, los nanomateriales han sido clasificados en cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D (figura 1.5.1), indicándose con esta nomenclatura cuántas de las

dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala¹⁶⁰. De este modo, atendiendo a la definición de nanomaterial, no deberían incluirse en la categoría de nanoestructuras los materiales denominados 3D, puesto que todas sus dimensiones serán mayores de 100 nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que, a pesar de crecer en las 3 direcciones del espacio, utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción.

En general, para alcanzar materiales con dimensiones nanoscópicas se han desarrollado dos estrategias: la denominada “descendente” (*top-down*) y la “ascendente” (*bottom-up*)^{161, 162}. Las técnicas *top-down* se pueden considerar como un desarrollo moderno de técnicas antiguas como la litografía, la escritura o el sellado, ya que consisten en “imponer” una estructura o patrón sobre un sustrato. Algunas de estas técnicas emplean para ello un haz de electrones, radiación UV o rayos X. Sin embargo, las técnicas nanolitográficas presentan una serie de limitaciones físicas y técnicas, ya que la instrumentación que se requiere es cara y compleja. Alternativamente, se han desarrollado técnicas *top-down* de litografía “blanda” (*soft-lithography*) consistentes en la preparación de sellos, moldes o máscaras con una determinada geometría, para su posterior uso como patrón, siendo más versátiles, rápidas y de menor coste¹⁶³.

Por su parte, las técnicas *bottom-up* se basan en la organización de nanoestructuras en una superficie mediante el ensamblaje de átomos y moléculas. Dentro de esta aproximación, el crecimiento auto-organizado y el auto-ensamblaje resultan herramientas muy eficientes para la fabricación de estructuras a nivel nanométrico¹⁶². Así, partiendo de conceptos de química supramolecular, es posible controlar la dimensionalidad y periodicidad de las nanoestructuras formadas, mediante la adecuada selección de los bloques de construcción que las componen, haciendo que además, estas puedan presentar un mayor grado de complejidad estructural¹⁶⁴.

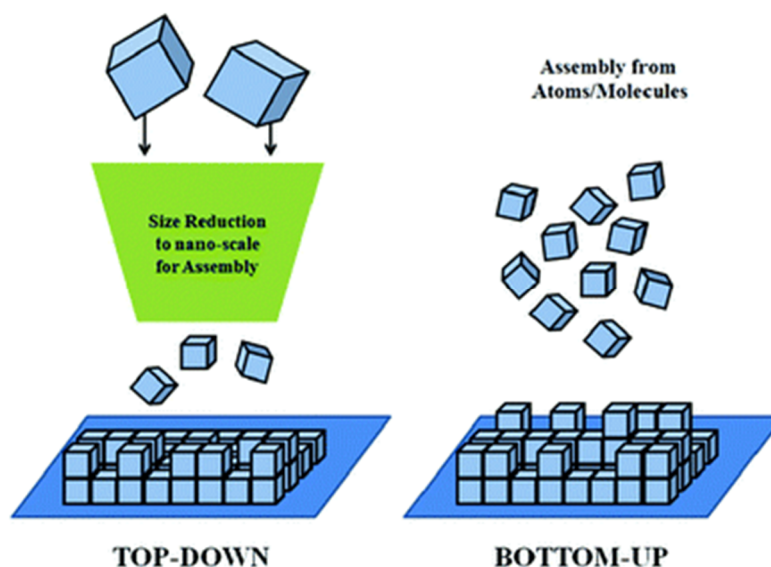


Figura 1.5.2. Representación de las estrategias *top-down* y *bottom-up* utilizadas en nanotecnología¹⁶⁵.

A pesar de que hasta la fecha la mayoría de materiales nanoestructurados son de naturaleza puramente inorgánica¹⁶⁶, o en ocasiones orgánica¹⁶⁷, en los últimos años, la preparación de polímeros de coordinación en la nanoescala ha experimentado un gran desarrollo. Debido a las múltiples propiedades mostradas por estos compuestos, la preparación de PCs con dimensiones nanoscópicas puede suponer un gran paso en cuanto a las posibles aplicaciones de los mismos. Por ejemplo, en aplicaciones médicas como el diagnóstico o el transporte de fármacos, es necesario que el material presente dimensiones nanoscópicas, para su posible penetración en las células. Por otro lado, los sólidos nanoestructurados presentan áreas superficiales mayores, lo que supone una mejora en algunas de sus propiedades: adsorción, intercambio, separación, detección, catálisis, etc. Por tanto, la miniaturización hasta la escala nanométrica de los polímeros de coordinación constituye una oportunidad única de desarrollar una nueva clase de nanomateriales que combinen la diversidad de los mismos, en cuanto a su composición, estructuras y propiedades, y las ventajas propias de los materiales nanoestructurados. A lo largo de la última década, se han desarrollado diversas estrategias sintéticas para la obtención de polímeros de coordinación nanoestructurados con diferente dimensionalidad^{159, 168-172}. La mayoría de estos métodos, del mismo modo que en la síntesis a nivel macroscópico, se basan en el proceso de autoensamblaje de los bloques de construcción y por tanto, siguen una aproximación ascendente (*bottom-up*).

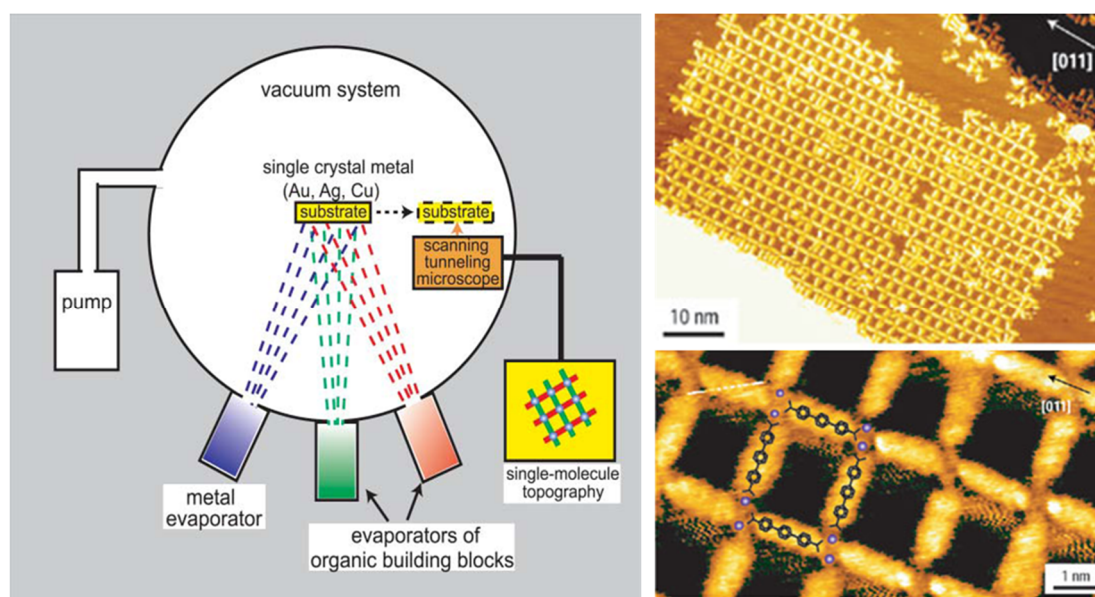


Figura 1.5.3. Representación del sistema empleado para la preparación de nanoestructuras mediante el uso de una cámara de ultra alto vacío (izquierda)¹⁷³. Imágenes STM de los dominios regulares de las redes de coordinación formados por átomos de Fe y ácido tereftálico (derecha)¹⁷⁴.

En este sentido, los trabajos pioneros realizados por Kern y colaboradores, en los que el autoensamblaje entre átomos de hierro y ácidos carboxílicos tiene lugar directamente sobre la superficie metálica a través de la sublimación de los bloques de construcción, bajo condiciones de ultra alto vacío, constituyen un claro ejemplo de obtención de nanomateriales funcionales siguiendo una aproximación ascendente, gracias al control de las condiciones y al diseño supramolecular (figura 1.5.3)^{174, 175}.

Nuestro grupo de investigación ha logrado la obtención de nanocintas del polímero de coordinación monodimensional $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4]_n$, depositadas mediante la sublimación de cristales del mismo sobre una superficie de SiO_2/Si (figura 1.5.4)^{176, 177}. El uso de un microscopio de fuerzas atómicas permitió la medida de la conductividad intrínseca del material, estimada en $10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, tres órdenes de magnitud superior al obtenido para los cristales macroscópicos¹⁷⁸. Este sistema representa un claro ejemplo de cómo las propiedades de un material pueden verse afectadas al situarse en la nanoescala.

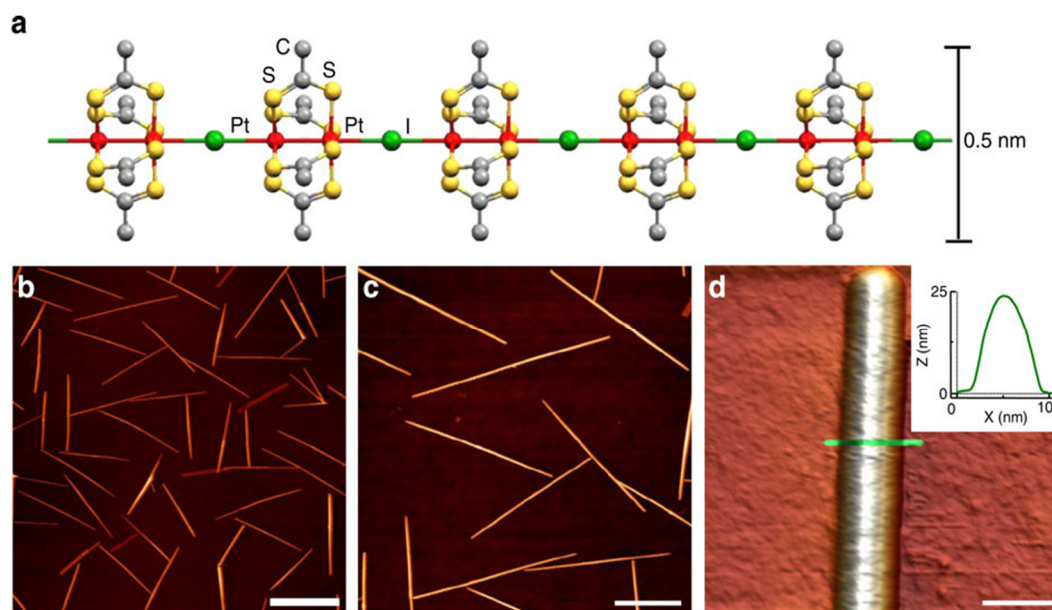


Figura 1.5.4. (a) Estructura de una cadena de $[Pt_2I(S_2CCH_3)_4]_n$. (b,c) Imágenes de AFM de las nanocintas depositadas en SiO_2 . (d) Detalle de una nanocinta y su perfil de altura a lo largo de la línea verde (insertado)¹⁷⁶.

En general, la obtención de polímeros de coordinación en la nanoescala siguiendo una aproximación ascendente, se centra en el control en todas las direcciones del crecimiento cristalino, pudiendo de esta forma dirigir la forma y tamaño del nanomaterial resultante. Algunos de estos procedimientos incluyen la utilización de plantillas, sobre las que tiene lugar el crecimiento cristalino, partiendo de disoluciones de los bloques de construcción. Dentro de estos métodos, pueden distinguirse dos estrategias: el uso de plantillas macroestructuradas (*hard template*) previamente formadas, como la sílica^{179, 180}, los carbonos activados¹⁸¹ y polímeros orgánicos porosos¹⁸², y plantillas moleculares (*soft template*) constituidas *in situ* mediante autoensamblaje molecular^{183, 184}.

Por otro lado, se han desarrollado procedimientos basados en el confinamiento de la reacción de formación del polímero, en un sistema bifásico. Un ejemplo de estos métodos lo constituye el control del proceso de evaporación de microgotas de una disolución de los compuestos de partida, mediante el cual es posible la formación del nanomaterial en la interfase aire-líquido¹⁸⁵.

Las estrategias de síntesis basadas en el confinamiento en interfases, pueden clasificarse en virtud del tipo de interfase formada:

Reacciones en la interfase líquido-sólido. Estos métodos utilizan sólidos como óxidos o hidróxidos como precursores de los iones metálicos, en vez de emplear sales metálicas. De esta forma, la reacción con los ligandos tiene lugar en la interfase entre estos sólidos y la disolución, pudiendo dar lugar a la formación del polímero de coordinación nanoestructurado únicamente o a la obtención de compuestos mixtos¹⁸⁶⁻

188.

Reacciones en la interfase líquido-líquido. Esta estrategia implica el confinamiento de la reacción en la interfase entre dos disoluciones, conteniendo una de ellas los ligandos y la otra las sales metálicas. Por lo general, estas interfases se obtienen al emplear disoluciones acuosas de los iones metálicos con disoluciones de los ligandos en disolventes inmiscibles^{189, 190}, habiéndose desarrollado también estrategias que implican la formación de estas interfases en un flujo microfluídico¹⁹¹ (figura 1.5.5).

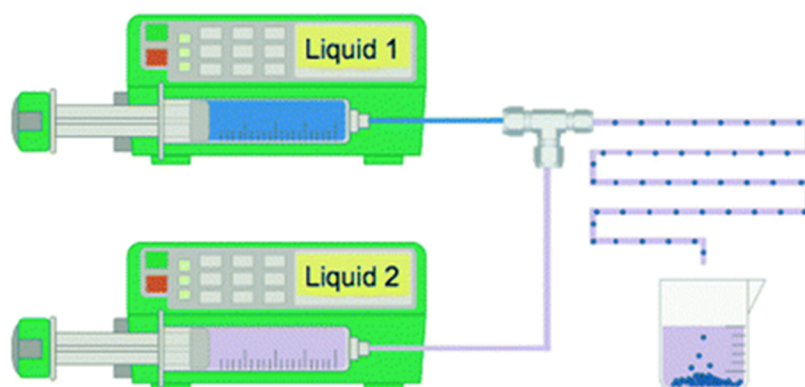


Figura 1.5.5. Vista del proceso de preparación de capsulas huecas de un MOF mediante la formación de gotas de disolución acuosa en la fase orgánica empleando un sistema de inyección microfluídica¹⁹¹.

Reacciones en la interfase aire-agua. Este método es similar al anterior ya que se basa en la adición de una disolución que contiene precursores del polímero sobre una disolución acuosa que contiene las sales metálicas. Sin embargo, mediante el uso de volúmenes muy reducidos, así como de disolventes miscibles, no se forma una interfase líquido-líquido, y el crecimiento cristalino queda confinado en la interfase entre la disolución y el aire (figura 1.5.6)¹⁹²⁻¹⁹⁴.

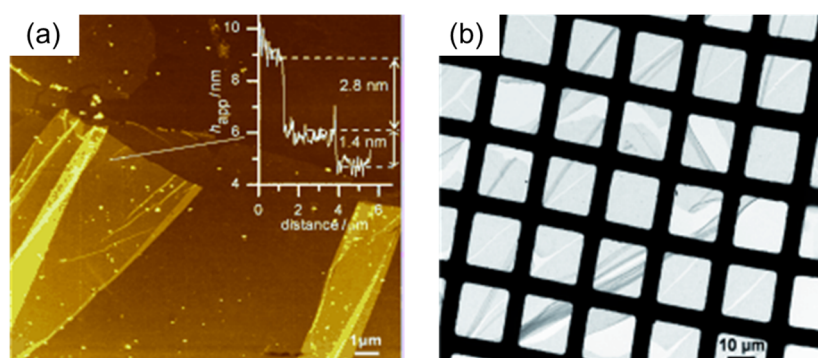


Figura 1.5.6. Imagen AFM y perfil de altura a lo largo de la línea blanca y (b) imagen TEM tras deposición en una rejilla con agujeros de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ de la nanolámina de un polímero de coordinación obtenida en la interfase aire-agua¹⁹⁴.

Alternativamente, se han desarrollado metodologías para la obtención de nanomateriales basados en PCs que siguen una aproximación descendente. Estos métodos se basan en la ruptura o “deconstrucción” del material de dimensiones macroscópicas hasta la obtención del mismo con dimensiones nanoscópicas. Algunos de estos métodos consisten en la delaminación de cristales mediante el uso de ultrasonidos^{145, 195-197}, o adhesivos¹⁹⁸, la fabricación de fibras mixtas mediante el uso de electrospinning¹⁹⁹, o al ataque químico controlado²⁰⁰. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha estudiado el proceso de delaminación asistido por disolvente del polímero de coordinación 2D $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (pym_2S_2 = dipirimidindisulfuro). La naturaleza laminar del compuesto, con débiles interacciones interlaminares y cavidades ocupadas por moléculas de disolvente, permite que la inmersión del mismo en grandes cantidades del disolvente produzcan la exfoliación del sólido²⁰¹.

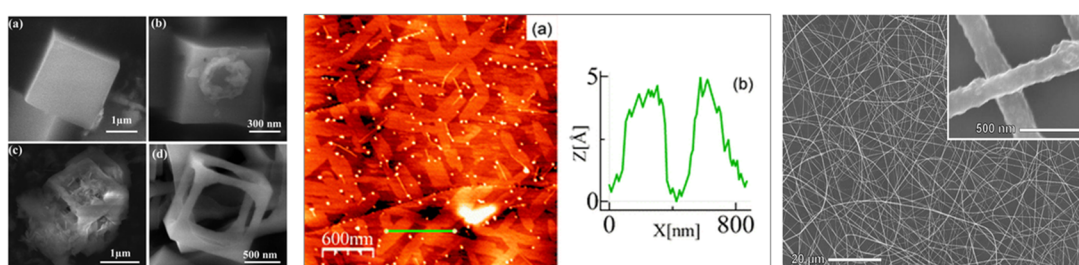


Figura 1.5.7. Imágenes de algunos polímeros de coordinación nanoestructurados obtenidos mediante el uso de métodos *top-down*: Izquierda. Formación de estructuras tipo caja mediante ataque químico de OH^- sobre el polímero de coordinación $[\text{Co}(\text{C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Imágenes FE-SEM de las estructuras obtenidas con tiempos de reacción de 24 h (a), 48 h (b), 72 h (c) y 96 h (d)²⁰⁰. Centro (a) Imágenes AFM del polímero de coordinación $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})]_n$ y (b) perfil de altura a lo largo de la línea verde¹⁴⁵. Derecha. Imágenes SEM mostrando nanopartículas de ZIF-8 sobre fibras de PVP, obtenidas mediante *electrospinning*¹⁹⁹.

1.6. BIBLIOGRAFÍA

1. Shibata, Y., The journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo. *The journal of the College of Science, Imperial University of Tokyo* **1916**, 37, 1-17.
2. Bailar, J. C., Preparative Inorganic Reactions **1964**, 1, 1-25
3. Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K., Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: $\{[M_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4]\cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ (M = Co, Ni, Zn). *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36, 1725-1727.
4. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, 402, 276-279.
5. Allen, F., The Cambridge Structural Database: A quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B* **2002**, 58, 380-388.
6. Kitagawa, S.; Noro, S., *Comprehensive Coordination Chemistry*. **2004**; 7, 231.
7. Janiak, C., Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions* **2003**, 2781-2804.
8. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Ohrstrom, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm* **2012**, 14, 3001-3004
9. Batten Stuart, R.; Champness Neil, R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J., Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, 85, 1715-1724.
10. N.G. Connelly, T. D., R.M. Hartshorn and A.T. Hutton, *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005*. **2005**.
11. Robin, A. Y.; Fromm, K. M., Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 2127-2157.
12. J.W. Steed, D. R. T., K. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. **2007**.
13. Lehn, J., Supramolecular chemistry. *Science* **1993**, 260, 1762-1763.
14. Lehn, J.-M., From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry. *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, 151-160.
15. Desiraju, G. R.; Gavezzotti, A., From molecular to crystal structure; polynuclear aromatic hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 621-623.
16. Desiraju, G. R.; Editor, Crystal Design: Structure and Function, *Perspect. Supramol. Chem.* **2003**, 7, 408.
17. Desiraju, G. R., Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, 34, 2311-2327.
18. Hoskins, B. F.; Robson, R., Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 5962-5964.
19. Hoskins, B. F.; Robson, R., Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ and $\text{Cu}^{\text{I}}[\text{4,4',4'',4'''}\text{-tetracyanotetraphenylmethane}]\text{BF}_4\cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 1546-1554.

20. Farha, O. K. H.; Joseph T., Rational design, synthesis, purification, and activation of metal–organic framework materials. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 1166-1175.
21. Cook, T. R.; Zheng, Y.-R.; Stang, P. J., Metal–organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal–organic materials. *Chemical Reviews* **2012**, *113*, 734-777.
22. Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J., Self-Assembly of discrete cyclic nanostructures mediated by transition metals. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 853-908.
23. Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal–organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 319-330.
24. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
25. Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1257-1283.
26. Moulton, B.; Zaworotko, M. J., From molecules to crystal engineering: Supramolecular isomerism and polymorphism in network solids. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1629-1658.
27. Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R., *Coordination polymers: Design, analysis and application*. **2009**, 424.
28. Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F., Mechanochemical Synthesis of metal–organic frameworks: A fast and facile approach toward quantitative yields and high specific surface areas. *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 5216-5221.
29. James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friscic, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C., Mechanochemistry: Opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 413-447.
30. Friščić, T.; Halasz, I.; Beldon, P. J.; Belenguer, A. M.; Adams, F.; Kimber, S. A. J.; Honkimäki, V.; Dinnebier, R. E., Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. *Nat Chem* **2013**, *5*, 66-73.
31. Biswal, B. P.; Chandra, S.; Kandambeth, S.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R., Mechanochemical synthesis of chemically stable isorecticular covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 5328-5331.
32. Son, W.-J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S., Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chem. Commun.* **2008**, 6336-6338.
33. Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, X., Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Materials Letters* **2009**, *63*, 78-80.
34. Xiao, J.-D.; Qiu, L.-G.; Ke, F.; Yuan, Y.-P.; Xu, G.-S.; Wang, Y.-M.; Jiang, X., Rapid synthesis of nanoscale terbium-based metal-organic frameworks by a combined ultrasound-vapour phase diffusion method for highly selective sensing of picric acid. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 8745-8752.
35. Ameloot, R.; Stappers, L.; Franssaer, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E., Patterned growth of metal-organic framework coatings by electrochemical synthesis. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 2580-2582.
36. Campagnol, N.; Van Assche, T.; Boudewijns, T.; Denayer, J.; Binnemans, K.; De Vos, D.; Franssaer, J., High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: Films of MIL-100 (Fe) and HKUST-1 in different morphologies. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 5827-5830.

37. Lu, C.; Ben, T.; Xu, S.; Qiu, S., Electrochemical synthesis of a microporous conductive polymer based on a metal–organic framework thin film. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 6454-6458.
38. Parshamoni, S.; Sanda, S.; Jena, H. S.; Tomar, K.; Konar, S., Exploration of structural topologies in metal–organic frameworks based on 3-(4-carboxyphenyl)propionic acid, their synthesis, sorption, and luminescent property studies. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 2022-2033.
39. Li, J.-Y.; Yan, Z.; Ni, Z.-P.; Zhang, Z.-M.; Chen, Y.-C.; Liu, W.; Tong, M.-L., Guest-effected spin-crossover in a novel three-dimensional self-penetrating coordination polymer with permanent porosity. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 4039-4046.
40. Wu, B.; Yuan, D.; Jiang, F.; Wang, R.; Han, L.; Zhou, Y.; Hong, M., Metal-directed self-assembly: Two new metal-bisnicotinate grid polymeric networks and their fluorescence emission tuned by ligand configuration. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 2695-2700.
41. Otsubo, K.; Wakabayashi, Y.; Ohara, J.; Yamamoto, S.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Nitta, K.; Uruga, T.; Kitagawa, H., Bottom-up realization of a porous metal-organic nanotubular assembly. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 291-295.
42. Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., Crystal growth of extended solids by nonaqueous gel diffusion. *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1074-1076.
43. Prasanna, S.; Bijini, B. R.; Rajendra Babu, K.; Eapen, S. M.; Deepa, M.; Nair, C. M. K., Growth and characterisation of a novel polymer of manganese(II) nicotinate single crystal. *Journal of Crystal Growth* **2011**, *333*, 36-39.
44. Li, D.; Shi, W.-J.; Hou, L., Coordination polymers of copper(I) halides and neutral heterocyclic thiones with new coordination modes. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3907-3913.
45. Oxtoby, N. S.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Wilson, C., Using multimodal ligands to influence network topology in silver(I) coordination polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 4905-4910.
46. Chen, Y.; Wang, Z.-O.; Ren, Z.-G.; Li, H.-X.; Li, D.-X.; Liu, D.; Zhang, Y.; Lang, J.-P., Solvothermal stepwise formation of Cu/I/S-based semiconductors from a three-dimensional net to one-dimensional chains. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 4963-4968.
47. Ma, J.; Jiang, F.; Chen, L.; Wu, M.; Zhang, S.; Xiong, K.; Han, D.; Hong, M., Temperature-controlled reduction of Cu(II) and structural transformation on the assembly of coordination network. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4181-4187.
48. Zhang, X.-M., Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1201-1219.
49. Chen, X.-M.; Tong, M.-L., Solvothermal in situ metal/ligand reactions: A new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *40*, 162-170.
50. Hong, M.-C.; Chen, L., *Design and construction of coordination polymers*. **2009**, 410.
51. Liu, C.-M.; Gao, S.; Kou, H.-Z., Dehydrogenative coupling of phenanthroline under hydrothermal conditions: Crystal structure of a novel layered vanadate complex constructed of 4,8,10-net sheets: [(2,2'-biphen)Co]V₃O_{8.5}. *Chem. Commun.* **2001**, 1670-1671.
52. Tong, J.-P.; Sun, X.-J.; Tao, J.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S., In situ C–C coupling and formation of a heptanuclear copper(II) cluster. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1289-1291.
53. Du, M.; Zhang, Z.-H.; Zhao, X.-J.; Xu, Q., Modulated preparation and structural diversification of Zn^{II} and Cd^{II} metal–organic frameworks with a versatile building block 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5785-5792.

54. Wen, Z.-Z.; Wen, X.-L.; Cai, S.-L.; Zheng, S.-R.; Fan, J.; Zhang, W.-G., The construction of Cu(I)/Cu(II) coordination polymers based on pyrazine-carboxylate: Structural diversity tuned by in situ hydrolysis reaction. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 5359-5367.
55. Tong, M.-L.; Li, L.-J.; Mochizuki, K.; Chang, H.-C.; Chen, X.-M.; Li, Y.; Kitagawa, S., A novel three-dimensional coordination polymer constructed with mixed-valence dimeric copper(I,II) units. *Chem. Commun.* **2003**, 428-429.
56. Zhang, X.-M.; Tong, M.-L.; Chen, X.-M., Hydroxylation of N-heterocycle ligands observed in two unusual mixed-valence Cu^I/Cu^{II} complexes. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1029-1031.
57. Delgado, S.; Gallego, A.; Castillo, O.; Zamora, F., Unexpected multiple bond cleavage and rearrangement of organosulfide ligands in the presence of Cu(II) assisted by solvothermal and solvothermal-microwave conditions. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 847-852.
58. Kappe, C. O., Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6250-6284.
59. Kappe, C. O.; Dallinger, D., The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nat. Rev. Drug Discovery* **2006**, *5*, 51-63.
60. Kappe, C. O.; Dallinger, D., Controlled microwave heating in modern organic synthesis: Highlights from the 2004–2008 literature. *Mol Divers* **2009**, *13*, 71-193.
61. Jhung, S. H.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S., Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 880-881.
62. Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J., Microwave-assisted synthesis of metal-organic frameworks. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 321-330.
63. Pons-Balagué, A.; Ojea, M. J. H.; Ledezma-Gairaud, M.; Mañeru, D. R.; Teat, S. J.; Costa, J. S.; Aromí, G.; Sañudo, E. C., Microwave assisted synthesis in coordination chemistry. *Polyhedron* **2013**, *52*, 781-787.
64. Zhong, S.; Jing, H.; Li, Y.; Yin, S.; Zeng, C.; Wang, L., Coordination polymer submicrospheres: Fast microwave synthesis and their conversion under different atmospheres. *Inorganic Chemistry* **2014**.
65. Yoo, Y.; Jeong, H.-K., Rapid fabrication of metal organic framework thin films using microwave-induced thermal deposition. *Chem. Commun.* **2008**, 2441-2443.
66. Yoo, Y.; Lai, Z.; Jeong, H.-K., Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *123*, 100-106.
67. Kappe, C. O.; Doris, D., The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews Drug Discovery* **2005**, *5*, 51-63.
68. Seo, Y.-K.; Hundal, G.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S., Microwave synthesis of hybrid inorganic–organic materials including porous Cu₃(BTC)₂ from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119*, 331-337.
69. Liang, W.; D'Alessandro, D. M., Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal-organic frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3706-3708.
70. Amo-Ochoa, P.; Givaja, G.; Miguel, P. J. S.; Castillo, O.; Zamora, F., Microwave assisted hydrothermal synthesis of a novel CuI-sulfate-pyrazine MOF. *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, *10*, 921-924.
71. Wang, X.-F.; Zhang, Y.-B.; Huang, H.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M., Microwave-assisted solvothermal synthesis of a dynamic porous metal-carboxylate framework. *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 4559-4563.

72. Ni, Z.; Masel, R. I., Rapid production of metal–organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12394-12395.
73. Herrero, S.; Jimenez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Urbanos, F. A., First microwave synthesis of multiple metal-metal bond paddlewheel compounds. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 965-967.
74. Herrero, S.; Jimenez-Aparicio, R.; Perles, J.; Priego, J. L.; Saguar, S.; Urbanos, F. A., Microwave methods for the synthesis of paddlewheel diruthenium compounds with N,N-donor ligands. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1885-1890.
75. Schanche, J.-S., Microwave synthesis solutions from personal chemistry. *Mol Divers* **2003**, *7*, 291-298.
76. Li, C.-P.; Du, M., Role of solvents in coordination supramolecular systems. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5958-5972.
77. Tzeng, B.-C.; Yeh, H.-T.; Chang, T.-Y.; Lee, G.-H., Novel coordinated-solvent induced assembly of Cd(II) coordination polymers containing 4,4'-dipyridylsulfide. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 2552-2555.
78. Tynan, E.; Jensen, P.; Kruger, P. E.; Lees, A. C., Solvent templated synthesis of metal-organic frameworks: Structural characterisation and properties of the 3D network isomers $\{[Mn(dcbp)] \cdot \frac{1}{2}DMF\}_n$ and $\{[Mn(dcbp)] \cdot 2H_2O\}_n$. *Chem. Commun.* **2004**, 776-777.
79. Hsu, Y.-F.; Chen, J.-D., Syntheses and structural characterization of Ag^I complexes with the N,N'-di(2-pyridyl)oxamide ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *2004*, 1488-1493.
80. Min, K. S.; Suh, M. P., Silver(I)-polynitrile network solids for anion exchange: Anion-induced transformation of supramolecular structure in the crystalline state. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 6834-6840.
81. Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo, C. A., The first dirhodium-based supramolecular assemblies with interlocking lattices and double helices. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 499-501.
82. Fokin, S.; Ovcharenko, V.; Romanenko, G.; Ikorskii, V., Problem of a wide variety of products in the Cu(hfac)₂-nitroxide system. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 969-977.
83. Lu, J. Y.; Cabrera, B. R.; Wang, R.-J.; Li, J., Cu-X-bpy (X = Cl, Br; bpy = 4,4'-bipyridine) Coordination polymers: The stoichiometric control and structural relations of [Cu₂X₂(bpy)] and [CuBr(bpy)]. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 4608-4611.
84. Oh, M.; Stern, C. L.; Mirkin, C. A., Coordination polymers from silver(I) and bifunctional pyridyl ligands. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 2647-2653.
85. Fang, Z.-L.; He, J.-G.; Zhang, Q.-S.; Zhang, Q.-K.; Wu, X.-Y.; Yu, R.-M.; Lu, C.-Z., pH-controlled construction of Cu(I) coordination polymers: In situ transformation of ligand, network topologies, and luminescence and UV-vis-NIR absorption properties. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11403-11411.
86. Pan, L.; Frydel, T.; Sander, M. B.; Huang, X.; Li, J., The effect of pH on the dimensionality of coordination polymers. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 1271-1283.
87. Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M., Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* **2010**, *329*, 424-428.
88. Duan, J.; Yang, Z.; Bai, J.; Zheng, B.; Li, Y.; Li, S., Highly selective CO₂ capture of an agw-type metal-organic framework with inserted amides: Experimental and theoretical studies. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3058-3060.

89. Brozek, C. K.; Dinca, M., Cation exchange at the secondary building units of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5456-5467.
90. Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y., Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6011-6061.
91. Zhang, T.; Lin, W., Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5982-5993.
92. Qiu, S.; Xue, M.; Zhu, G., Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6116-6140.
93. Givaja, G.; Amo-Ochoa, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Zamora, F., Electrical conductive coordination polymers. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 115-147.
94. Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B., Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chemical Reviews* **2011**, *112*, 1126-1162.
95. Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D., MOF-based electronic and opto-electronic devices. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5994-6010.
96. Li, L.; Ma, J.; Song, C.; Chen, T.; Sun, Z.; Wang, S.; Luo, J.; Hong, M., A 3D polar nanotubular coordination polymer with dynamic structural transformation and ferroelectric and nonlinear-optical properties. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 2438-2442.
97. Batten, S. R.; Murray, K. S., Structure and magnetism of coordination polymers containing dicyanamide and tricyanomethanide. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *246*, 103-130.
98. Evans, O. R.; Lin, W., Crystal engineering of NLO materials based on metal-organic coordination networks. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 511-522.
99. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastre, J., Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 626-636.
100. Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U., Industrial applications of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1284-1293.
101. BASF metal organic frameworks (MOFs): Innovative fuel systems for natural gas vehicles (NGVs). *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6173-6174.
102. Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.-R.; Li, J.-R.; Makal, T. A.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C., Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 3042-3066.
103. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341*.
104. Falcaro, P.; Ricco, R.; Doherty, C. M.; Liang, K.; Hill, A. J.; Styles, M. J., MOF positioning technology and device fabrication. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5513-5560.
105. DeCoste, J. B.; Peterson, G. W., Metal-organic frameworks for air purification of toxic chemicals. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 5695-5727.
106. Amo-Ochoa, P.; Zamora, F., Coordination polymers with nucleobases: From structural aspects to potential applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *276*, 34-58.
107. Yersin, H., *Transition metal and rare earth compounds excited states, transitions, interactions I*. **2001**.
108. Schindler, J. W.; Fukuda, R. C.; Adamson, A. W., Photophysics of aqueous tetracyanoplatinate²⁻. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 3596-3600.
109. Kalyanasundaram, K., *Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*. **1992**.

110. Fleischauer, P. D.; Fleischauer, P., Photoluminescence of transition metal coordination compounds. *Chemical Reviews* **1970**, *70*, 199-230.
111. Lees, A. J., Luminescence properties of organometallic complexes. *Chemical Reviews* **1987**, *87*, 711-743.
112. Keefe, M. H.; Benkstein, K. D.; Hupp, J. T., Luminescent sensor molecules based on coordinated metals: A review of recent developments. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205*, 201-228.
113. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., Luminescent metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1330-1352.
114. Heine, J.; Muller-Buschbaum, K., Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 9232-9242.
115. Wang, G.-Y.; Yang, L.-L.; Li, Y.; Song, H.; Ruan, W.-J.; Chang, Z.; Bu, X.-H., A luminescent 2D coordination polymer for selective sensing of nitrobenzene. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 12865-12868.
116. Zeng, M.-H.; Tan, Y.-X.; He, Y.-P.; Yin, Z.; Chen, Q.; Kurmoo, M., A porous 4-fold-interpenetrated chiral framework exhibiting vapochromism, single-crystal-to-single-crystal solvent exchange, gas sorption, and a poisoning effect. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 2353-2360.
117. Royzman, D.; Noviello, A.; Henline, K.; Pike, R.; Killarney, J.; Patterson, H.; Crawford, C.; Assefa, Z., Structure, luminescence, and vapochromism of bridged cationic copper(I) dimers and polymers. *J Inorg Organomet Polym* **2014**, *24*, 66-77.
118. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews* **2011**, *112*, 1105-1125.
119. Hu, Z.; Deibert, B. J.; Li, J., Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5815-5840.
120. Lan, A.; Li, K.; Wu, H.; Olson, D. H.; Emge, T. J.; Ki, W.; Hong, M.; Li, J., A luminescent microporous metal-organic framework for the fast and reversible detection of high explosives. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2334-2338.
121. Hu, Z.; Pramanik, S.; Tan, K.; Zheng, C.; Liu, W.; Zhang, X.; Chabal, Y. J.; Li, J., Selective, sensitive, and reversible detection of vapor-phase high explosives via two-dimensional mapping: A new strategy for MOF-based sensors. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 4204-4207.
122. Zhang, S.-R.; Du, D.-Y.; Qin, J.-S.; Bao, S.-J.; Li, S.-L.; He, W.-W.; Lan, Y.-Q.; Shen, P.; Su, Z.-M., A fluorescent sensor for highly selective detection of nitroaromatic explosives based on a 2D, extremely stable, metal-organic framework. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 3589-3594.
123. Cui, Y.; Xu, H.; Yue, Y.; Guo, Z.; Yu, J.; Chen, Z.; Gao, J.; Yang, Y.; Qian, G.; Chen, B., A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 3979-3982.
124. Cui, Y.; Zou, W.; Song, R.; Yu, J.; Zhang, W.; Yang, Y.; Qian, G., A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 719-721.
125. Rieter, W. J.; Taylor, K. M. L.; Lin, W., Surface modification and functionalization of nanoscale metal-organic frameworks for controlled release and luminescence sensing. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9852-9853.
126. Liu, D.; Huxford, R. C.; Lin, W., Phosphorescent nanoscale coordination polymers as contrast agents for optical imaging. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3696-3700.

127. Taylor, K. M. L.; Jin, A.; Lin, W., Surfactant-assisted synthesis of nanoscale gadolinium metal–organic frameworks for potential multimodal imaging. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 7722-7725.
128. Imaz, I.; Hernando, J.; Ruiz-Molina, D.; MasPOCH, D., Metal–organic spheres as functional systems for guest encapsulation. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 2325-2329.
129. Taylor-Pashow, K. M. L.; Rocca, J. D.; Xie, Z.; Tran, S.; Lin, W., Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal–organic frameworks for imaging and drug delivery. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14261-14263.
130. Bellitto, C.; Dessy, G.; Fares, V., Synthesis, X-ray crystal structure, and chemical and physical properties of the new linear-chain mixed-valence complex (μ -iodo)tetrakis(dithioacetato)dinickel, $\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}$, and X-ray crystal structure of the precursor tetrakis(dithioacetato)dinickel(II), $\text{Ni}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4$. *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2815-2820.
131. Montgomery, H. C., Method for measuring electrical resistivity of anisotropic materials. *Journal of Applied Physics* **1971**, *42*, 2971-2975.
132. Interrante, L. V.; Browall, K. W., Intermolecular interactions in transition metal complexes. V. Electrical properties of some mixed-valence platinum and palladium complexes. *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 1162-1166.
133. Interrante, L. V.; Bundy, F. P., Studies of intermolecular interactions in transition metal complexes—VI[1]: The electrical properties of some quasi-one dimensional mixed valence complexes at ultra-high pressures. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39*, 1333-1337.
134. Yamashita, M.; Nonaka, Y.; Kida, S.; Hamaue, Y.; Aoki, R., Characterization and classification of 'tervalent nickel complexes', $\text{Ni}(\text{diamine})_2\text{ClX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ and ClO_4). *Inorganica Chimica Acta* **1981**, *52*, 43-46.
135. Bellitto, C.; Flamini, A.; Gastaldi, L.; Scaramuzza, L., Halogen oxidation of tetrakis(dithioacetato)diplatinum(II) complexes, $\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4$. Synthesis and characterization of $\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and structural, electrical, and optical properties of linear-chain (μ -iodo)tetrakis(dithioacetato)diplatinum, $\text{Pt}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}$. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 444-449.
136. Yamashita, M.; Okamoto, H., *Material Designs and New Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds*. **2013**.
137. Lin, P.; Henderson, R. A.; Harrington, R. W.; Clegg, W.; Wu, C.-D.; Wu, X.-T., New 1- and 2-dimensional polymeric structures of cyanopyridine complexes of Ag^+ and Cu^+ . *Inorganic Chemistry* **2003**, *43*, 181-188.
138. Alexandre, S. S.; Soler, J. M.; Sanz Miguel, P. J.; Nunes, R. W.; Yndurain, F.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F., Design of molecular wires based on one-dimensional coordination polymers. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 193107.
139. Amo-Ochoa, P.; Castillo, O.; Alexandre, S. S.; Welte, L.; de Pablo, P. J.; Rodríguez-Tapiador, M. I.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F., Synthesis of designed conductive one-dimensional coordination polymers of $\text{Ni}(\text{II})$ with 6-mercaptopurine and 6-thioguanine. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 7931-7936.
140. Singh, N.; Gupta, S., Solid state electrical conductance properties of some new bimetallic salts and heterometallic coordination polymers derived from bis (1-ethoxycarbonyl-1-cyanoethylene-2,2-dithiolato) cuprate(II) ion. *Synthetic Metals* **1999**, *107*, 167-174.
141. Cerrada, E.; Diaz, M. C.; Diaz, C.; Laguna, M.; Sabater, A., New conducting co-ordination polymers containing $\text{M}(\text{dmit})_2$ links. *Synthetic Metals* **2001**, *119*, 91-92.
142. Hanack, M.; Dürr, K.; Lange, A.; Osío Barcina, J.; Pohmer, J.; Witke, E., Synthesis of low band gap polymers - a challenge for organic chemists. *Synthetic Metals* **1995**, *71*, 2275-2278.

143. Zhong, J. C.; Munakata, M.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M.; Suenaga, Y.; Konaka, H., Spiral, herringbone, and triple-decker silver(I) complexes of benzopyrene derivatives assembled through η^2 -coordination. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 3191-3199.
144. Rao, C. N. R.; Ranganathan, A.; Pedireddi, V. R.; Raju, A. R., A novel hybrid layer compound containing silver sheets and an organic spacer. *Chem. Commun.* **2000**, 39-40.
145. Amo-Ochoa, P.; Welte, L.; Gonzalez-Prieto, R.; Sanz Miguel, P. J.; Gomez-Garcia, C. J.; Mateo-Marti, E.; Delgado, S.; Gomez-Herrero, J.; Zamora, F., Single layers of a multifunctional laminar Cu(I,II) coordination polymer. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3262-3264.
146. Dai, J.; Munakata, M.; Kuroda-Sowa, T.; Suenaga, Y.; Ping Wu, L.; Yamamoto, M., A unique coordination polymer consisting of two parallel $C_5H_4S_5$ molecules bridging two silver(I) ions ($C_5H_4S_5=4,5$ -ethylenedithio-1,3-dithiole-2-thione). *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *255*, 163-166.
147. Su, W.; Hong, M.; Weng, J.; Cao, R.; Lu, S., A semiconducting lamella polymer $[Ag(C_5H_4NS)]_n$ with a graphite-like array of silver(I) ions and its analogue with a layered structure. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2911-2914.
148. Xu, Z., A selective review on the making of coordination networks with potential semiconductive properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2745-2757.
149. Low, K.-H.; Roy, V. A. L.; Chui, S. S.-Y.; Chan, S. L.-F.; Che, C.-M., Highly conducting two-dimensional copper(I) 4-hydroxythiophenolate network. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7328-7330.
150. Fuma, Y.; Ebihara, M.; Kutsumizu, S.; Kawamura, T., A diamondoid network of tetrakis(acetamidato)dirhodium in mixed oxidation states linked by μ_4 -iodide having a 105 enhancement of its electrical conductivity by water molecules of hydration. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12238-12239.
151. Sun, D.; Cao, R.; Weng, J.; Hong, M.; Liang, Y., A novel luminescent 3D polymer containing silver chains formed by ligand unsupported Ag-Ag interactions and organic spacers. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 291-292.
152. Fu, R.; Xia, S.; Xiang, S.; Hu, S.; Wu, X., Syntheses, characterization and electrical property of a new silver diphosphonate with zeolite-like framework and three-dimensional silver interactions: $[Ag_4(O_3PCH_2CH_2PO_3)]$. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177*, 4626-4631.
153. Kelly, J., *Low-dimensional Semiconductors : Materials, Physics, Technology, Devices: Materials, Physics, Technology, Devices.* **1995**.
154. Sheberla, D.; Sun, L.; Blood-Forsythe, M. A.; Er, S.; Wade, C. R.; Brozek, C. K.; Aspuru-Guzik, A.; Dincă, M., High electrical conductivity in $Ni_3(2,3,6,7,10,11$ -hexaiminotriphenylene) $_2$, a semiconducting metal-organic graphene analogue. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8859-8862.
155. Bhattacharya, B.; Layek, A.; Mehboob Alam, M.; Maity, D. K.; Chakrabarti, S.; Ray, P. P.; Ghoshal, D., Cd(II) based metal-organic framework behaving as a Schottky barrier diode. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7858-7861.
156. Goesmann, H.; Feldmann, C., Nanoparticulate functional materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1362-1395.
157. Whitesides, G. M., The 'right' size in nanobiotechnology. *Nat Biotech* **2003**, *21*, 1161-1165.
158. Koo, O. M.; Rubinstein, I.; Onyuksel, H., Role of nanotechnology in targeted drug delivery and imaging: A concise review. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2005**, *1*, 193-212.

159. Furukawa, S.; Reboul, J.; Diring, S.; Sumida, K.; Kitagawa, S., Structuring of metal-organic frameworks at the mesoscopic/macroscale. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5700-5734.
160. Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V., Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C* **2007**, *27*, 990-993.
161. Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M., New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1171-1196.
162. Barth, J. V.; Costantini, G.; Kern, K., Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature* **2005**, *437*, 671-679.
163. Rogers, J. A.; Nuzzo, R. G., Recent progress in soft lithography. *Materials Today* **2005**, *8*, 50-56.
164. Lehn, J.-M., Toward self-organization and complex matter. *Science* **2002**, *295*, 2400-2403.
165. Birol, H.; Renato Rambo, C.; Guiotoku, M.; Hotza, D., Preparation of ceramic nanoparticles via cellulose-assisted glycine nitrate process: A review. *RSC Advances* **2013**, *3*, 2873-2884.
166. Dutta, A. K.; Ho, T.; Zhang, L.; Stroeve, P., Nucleation and growth of lead sulfide nano- and microcrystallites in supramolecular polymer assemblies. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1042-1048.
167. Ciccoira, F.; Santato, C.; Rosei, F., Two-dimensional nanotemplates as surface cues for the controlled assembly of organic molecules, *Studies on (Bio)molecular Systems: Unravelling the Nanoworld* **2008**, *285*, 203-267.
168. Spokoyny, A. M.; Kim, D.; Sumrein, A.; Mirkin, C. A., Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1218-1227.
169. Carne, A.; Carbonell, C.; Imaz, I.; MasPOCH, D., Nanoscale metal-organic materials. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 291-305.
170. Zacher, D.; Shekhah, O.; Woll, C.; Fischer, R. A., Thin films of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1418-1429.
171. Zacher, D.; Schmid, R.; Wöll, C.; Fischer, R. A., Surface chemistry of metal-organic frameworks at the liquid-solid interface. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 176-199.
172. Bétard, A.; Fischer, R. A., Metal-organic framework thin films: From fundamentals to applications. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1055-1083.
173. Lin, N.; Stepanow, S.; Vidal, F.; Kern, K.; Alam, M. S.; Stromsdorfer, S.; Dremov, V.; Muller, P.; Landa, A.; Ruben, M., Surface-assisted coordination chemistry and self-assembly. *Dalton Transactions* **2006**, 2794-2800.
174. Stepanow, S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Delvigne, E.; Lin, N.; Deng, X.; Cai, C.; Barth, J. V.; Kern, K., Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems. *Nat Mater* **2004**, *3*, 229-233.
175. Lingenfelder, M. A.; Spillmann, H.; Dmitriev, A.; Stepanow, S.; Lin, N.; Barth, J. V.; Kern, K., Towards surface-supported supramolecular architectures: Tailored coordination assembly of 1,4-benzenedicarboxylate and Fe on Cu(100). *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 1913-1919.
176. Hermosa, C.; Vicente Álvarez, J.; Azani, M.-R.; Gómez-García, C. J.; Fritz, M.; Soler, J. M.; Gómez-Herrero, J.; Gómez-Navarro, C.; Zamora, F., Intrinsic electrical conductivity of nanostructured metal-organic polymer chains. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1709.

177. Welte, L.; Calzolari, A.; Di Felice, R.; Zamora, F.; Gomez-Herrero, J., Highly conductive self-assembled nanoribbons of coordination polymers. *Nat Nano* **2010**, *5*, 110-115.
178. Kitagawa, H.; Onodera, N.; Sonoyama, T.; Yamamoto, M.; Fukawa, T.; Mitani, T.; Seto, M.; Maeda, Y., Charge ordering with lattice distortions in a conductive MMX-chain complex, $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$ ($\text{dta} = \text{CH}_3\text{CS}_2$). *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 10068-10080.
179. Sachse, A.; Ameloot, R.; Coq, B.; Fajula, F.; Coasne, B.; De Vos, D.; Galarneau, A., In situ synthesis of Cu-BTC (HKUST-1) in macro-/mesoporous silica monoliths for continuous flow catalysis. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4749-4751.
180. Seo, Y.-K.; Yoon, J. W.; Lee, U. H.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S., Formation of a nanohybrid composite between mesostructured cellular silica foam and microporous copper trimesate. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *155*, 75-81.
181. de Oliveira, C. A. F.; da Silva, F. F.; Jimenez, G. C.; da S. Neto, J. F.; de Souza, D. M. B.; de Souza, I. A.; Junior, S. A., MOF@activated carbon: A new material for adsorption of aldicarb in biological systems. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6486-6488.
182. Fu, Y.-Y.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P., Incorporation of metal-organic framework UiO-66 into porous polymer monoliths to enhance the liquid chromatographic separation of small molecules. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7162-7164.
183. Choi, K. M.; Jeon, H. J.; Kang, J. K.; Yaghi, O. M., Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11920-11923.
184. Cao, S.; Gody, G.; Zhao, W.; Perrier, S.; Peng, X.; Ducati, C.; Zhao, D.; Cheetham, A. K., Hierarchical bicontinuous porosity in metal-organic frameworks templated from functional block co-oligomer micelles. *Chemical Science* **2013**, *4*, 3573-3577.
185. Carné-Sánchez, A.; Imaz, I.; Cano-Sarabia, M.; MasPOCH, D., A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal-organic frameworks and their assembly into hollow superstructures. *Nat Chem* **2013**, *5*, 203-211.
186. Li, S.; Zhang, W.; Zhu, Y.; Zhao, Q.; Huo, F., Synthesis of MOFs and their composite structures through sacrificial-template strategy. *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 1017-1021.
187. Zhan, W.-w.; Kuang, Q.; Zhou, J.-z.; Kong, X.-j.; Xie, Z.-x.; Zheng, L.-s., Semiconductor@metal-organic framework core-shell heterostructures: A case of ZnO@ZIF-8 nanorods with selective photoelectrochemical response. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 1926-1933.
188. Reboul, J.; Furukawa, S.; Horike, N.; Tsotsalas, M.; Hirai, K.; Uehara, H.; Kondo, M.; Louvain, N.; Sakata, O.; Kitagawa, S., Mesoscopic architectures of porous coordination polymers fabricated by pseudomorphic replication. *Nat Mater* **2012**, *11*, 717-723.
189. Takada, K.; Sakamoto, R.; Yi, S.-T.; Katagiri, S.; Kambe, T.; Nishihara, H., An electrochromic bis(terpyridine)metal complex nanosheet. *Journal of the American Chemical Society* **2015**.
190. Kambe, T.; Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Takada, K.; Miyachi, M.; Ryu, J.-H.; Sasaki, S.; Kim, J.; Nakazato, K.; Takata, M.; Nishihara, H., π -Conjugated nickel bis(dithiolene) complex nanosheet. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 2462-2465.
191. Ameloot, R.; Vermoortele, F.; Vanhove, W.; Roeyfaers, M. B. J.; Sels, B. F.; De Vos, D. E., Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability. *Nat Chem* **2011**, *3*, 382-387.
192. Makiura, R.; Konovalov, O., Interfacial growth of large-area single-layer metal-organic framework nanosheets. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
193. Makiura, R.; Tsuchiyama, K.; Sakata, O., Self-assembly of highly crystalline two-dimensional MOF sheets on liquid surfaces. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5538-5541.

194. Bauer, T.; Zheng, Z.; Renn, A.; Enning, R.; Stemmer, A.; Sakamoto, J.; Schlüter, A. D., Synthesis of free-standing, monolayered organometallic sheets at the air/water interface. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7879-7884.
195. Li, P.-Z.; Maeda, Y.; Xu, Q., Top-down fabrication of crystalline metal-organic framework nanosheets. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8436-8438.
196. Hermosa, C.; Horrocks, B. R.; Martinez, J. I.; Liscio, F.; Gomez-Herrero, J.; Zamora, F., Mechanical and optical properties of ultralarge flakes of a metal-organic framework with molecular thickness. *Chemical Science* **2015**, *6*, 2553-2558.
197. Nie, W.-X.; Bao, S.-S.; Zeng, D.; Guo, L.-R.; Zheng, L.-M., Exfoliated layered copper phosphonate showing enhanced adsorption capability towards Pb ions. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10622-10625.
198. Darbandi, M.; Arslan, H. K.; Shekhah, O.; Bashir, A.; Birkner, A.; Wöll, C., Fabrication of free-standing ultrathin films of porous metal-organic frameworks by liquid-phase epitaxy and subsequent delamination. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2010**, *4*, 197-199.
199. Ostermann, R.; Cravillon, J.; Weidmann, C.; Wiebcke, M.; Smarsly, B. M., Metal-organic framework nanofibers via electrospinning. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 442-444.
200. Jayaramulu, K.; Krishna, K. S.; George, S. J.; Eswaramoorthy, M.; Maji, T. K., Shape assisted fabrication of fluorescent cages of squarate based metal-organic coordination frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3937-3939.
201. Gallego, A.; Hermosa, C.; Castillo, O.; Berlanga, I.; Gómez-García, C. J.; Mateo-Martí, E.; Martínez, J. I.; Flores, F.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Delgado, S.; Zamora, F., Solvent-induced delamination of a multifunctional two dimensional coordination polymer. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2141-2146.

CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

Como ya se ha expuesto con anterioridad, en el diseño y síntesis de polímeros de coordinación, la elección adecuada de los bloques de construcción resulta determinante en la arquitectura final y, por tanto, en las propiedades del sólido formado. De acuerdo con esta premisa, la selección de los ligandos y los iones metálicos, supone el primer paso en la síntesis de PCs, y debe estar asociada a la búsqueda de una funcionalidad determinada. Por tanto, el diseño de los mismos requiere de una motivación concreta, como la obtención de materiales con una determinada propiedad, morfología, u otra característica específica.

Atendiendo a la experiencia acumulada en nuestro grupo de investigación y a los resultados presentes en la literatura, se han seleccionado como bloques de construcción el cobre y la plata, como entidades metálicas, para combinarlos con diferentes ligandos organoazufrados, estando nuestro trabajo encaminado a la obtención de polímeros de coordinación de baja dimensionalidad, fundamentalmente con propiedades ópticas y/o eléctricas.

2.1. BLOQUES DE CONSTRUCCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES MULTIFUNCIONALES

2.1.1. METALES DEL GRUPO 11 CON CONFIGURACIÓN d^{10} : Cu(I) y Ag(I)

Los iones metálicos del grupo 11 con configuración d^{10} , Cu(I) y Ag(I), han sido ampliamente utilizados en la síntesis de polímeros de coordinación debido a su capacidad para formar compuestos con una amplia diversidad estructural e interesantes propiedades físicas y químicas. Los iones Cu(I) y Ag(I) presentan típicamente números de coordinación 2-4, siendo mayoritario el número de coordinación 4 (figura 2.1), si bien se conocen compuestos con números de coordinación mayores¹. Esta tendencia puede explicarse atendiendo a las dos contribuciones más relevantes en la energía de formación de un complejo: la energía de estabilización debida a la formación de nuevos enlaces M-L, y la desestabilización asociada a la deformación de la esfera de coordinación. En el caso de Cu(I) y Ag(I), la energía de deformación de la esfera es menor, y por tanto, la formación de nuevos enlaces M-L estabilizan el complejo formado,

por lo que estos metales, si se comparan con el Au(I), tienden a formar compuestos con mayor número de coordinación². En los compuestos formados, las geometrías resultantes más frecuentes son trigonal (N.C.= 3) y tetraédrica (N.C.= 4).

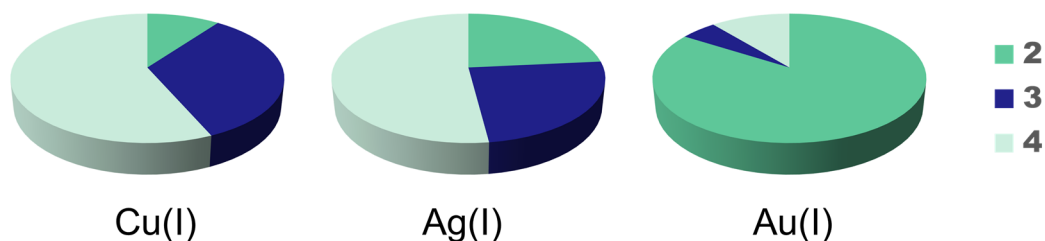


Figura 2.1. Distribución de los diferentes números de coordinación encontrados en compuestos de Cu(I), Ag(I) y Au(I) (CSD)².

Un factor importante en la formación de complejos con estos metales, es que los iones Cu(I) y Ag(I) poseen una dureza muy baja y una elevada polarizabilidad, lo que se traduce en un mayor carácter covalente del enlace³. Este carácter blando hace que los iones metálicos tengan una mayor afinidad por ligandos blandos como haluros, y compuestos con azufre como átomos dadores.

En lo que respecta a las propiedades físicas, la luminiscencia en compuestos basados en metales con configuración d^{10} resulta bastante frecuente, siendo muchos los ejemplos presentes en la literatura^{4, 5}. Además, y desde el punto de vista electrónico, la combinación de ligandos organoazufrados y/o haluros con iones metálicos como Cu(I) y Ag(I) puede dar lugar a interacciones metal-ligando de baja energía, beneficiosas en términos de propiedades ópticas y eléctricas⁶.

Por otro lado, se ha observado en un gran número de casos, la presencia de interacciones de corto alcance entre iones metálicos con configuración d^{10} , destacando las interacciones Au-Au denominadas aurofílicas⁷. Si bien no son tan frecuentes como estas últimas, y aun siendo de menor intensidad, las interacciones Ag-Ag y Cu-Cu también son conocidas, pudiendo jugar un papel determinante en la estructura y en las propiedades del sólido supramolecular obtenido⁸⁻¹⁰.

2.1.1.1. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu(I)

Son numerosos los polímeros de coordinación con cobre(I) descritos en la bibliografía, conociéndose compuestos con una gran diversidad de arquitecturas. Muchas de estas estructuras se basan en la combinación de haluros de cobre con diferentes ligandos N, S o P dadores, obteniendo compuestos tipo $\text{Cu}_x\text{X}_y\text{L}_z$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), donde factores como la naturaleza del ligando, la relación estequiométrica o el tipo de haluro empleado son claves en la composición y estructura del polímero de coordinación resultante^{11, 12}.

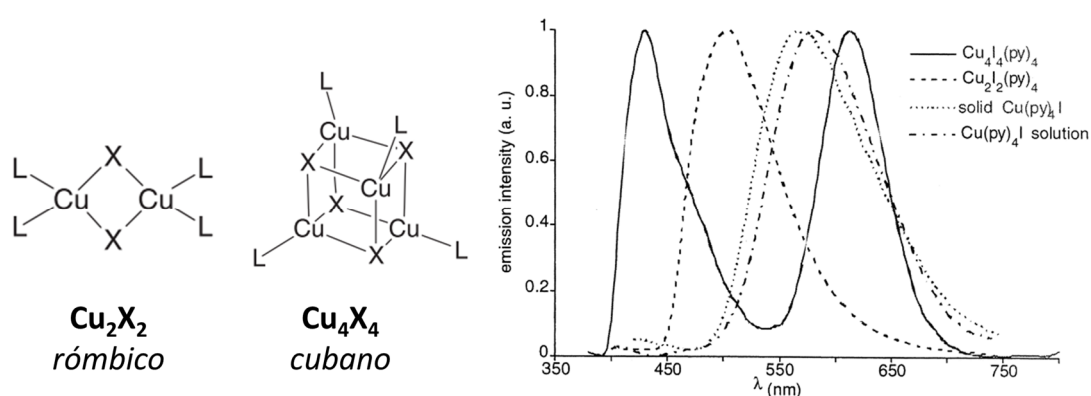


Figura 2.2. Representación de los agregados Cu_2X_2 rómbico y Cu_4X_4 tipo cubano (izquierda). Espectros de emisión normalizados ($T = 77 \text{ K}$) de los compuestos $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{py})_4$, $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{py})_4$, $\text{Cu}(\text{py})_4\text{I}$ en estado sólido y $\text{Cu}(\text{py})_4\text{I}$ en piridina (derecha)¹³.

En estos compuestos tipo $\text{Cu}_x\text{X}_y\text{L}_z$, la formación de diferentes subestructuras o agregados Cu_nX_n , de diferente dimensionalidad, resulta bastante frecuente. En el caso de los agregados cero-dimensionales, las unidades Cu_2X_2 rómbicas y Cu_4X_4 tipo cubano son las más habituales (figura 2.2 izquierda), aunque hay otros tipos de agregados Cu_nX_n , con valores de $n = 3-12$ ¹⁴⁻¹⁶, si bien estos son menos frecuentes. Este tipo de complejos moleculares han sido ampliamente estudiados debido a sus interesantes propiedades luminiscentes^{5, 17}. Además, como en estas unidades Cu_nX_n los átomos de cobre muestran posiciones vacantes de coordinación, estos agregados pueden actuar como bloques de construcción, habiéndose utilizado en el diseño y síntesis de PCs con dichas propiedades luminiscentes¹⁸⁻²⁰.

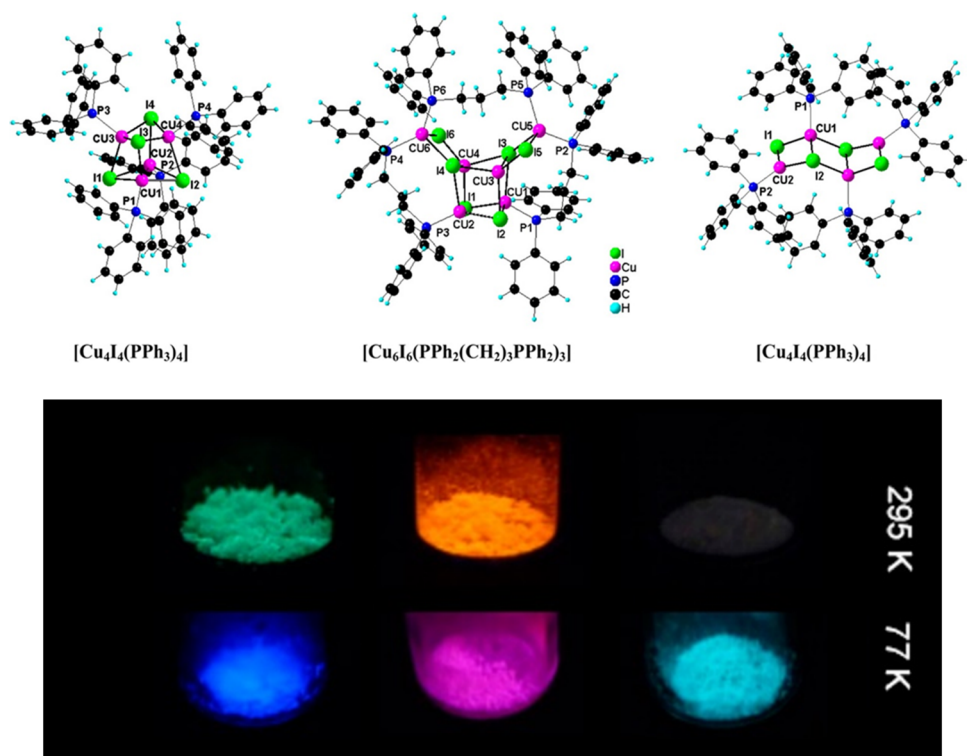


Figura 2.3. Representación de las estructuras de complejos basados en agregados $[\text{Cu}_n\text{I}_n]$ con ligandos fosfina, e imágenes de su emisión a 295 y 77 K, al ser irradiados con luz UV²¹.

Por su parte, las entidades poliméricas basadas en cadenas $(\text{CuX})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) presentan una amplia variedad de estructuras y dimensionalidades (figura 2.4), existiendo muchos ejemplos en la bibliografía¹². Algunos de los compuestos basados en este tipo de agregados poliméricos $(\text{CuX})_n$ han demostrado interesantes propiedades ópticas^{22, 23} y eléctricas^{24, 25}.

En lo que se refiere a compuestos de cobre(I) con ligandos organoazufrados, existe un gran número de ejemplos en los que estos presentan propiedades fotoluminiscentes²⁶⁻³². Resulta llamativo el caso del complejo $[\text{CuSAr}]_3$ [$\text{Ar} = (\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2)-2)$] ya que además de ser fotoluminiscente presenta *triboluminiscencia*, observándose emisión de luz tras la fractura de cristales del compuesto³¹. Hay también ejemplos de sistemas con emisión en el IR cercano basados en la unión de diferentes tiolatos a átomos de $\text{Cu}(\text{I})$ ^{27, 33}. Asimismo, las propiedades luminiscentes del cobre(I) han sido aprovechadas para el estudio de algunas metalotioneínas (MTs), una familia de proteínas ricas en cisteína con capacidad de unirse a metales a través de los grupos tiol³⁴⁻³⁶.

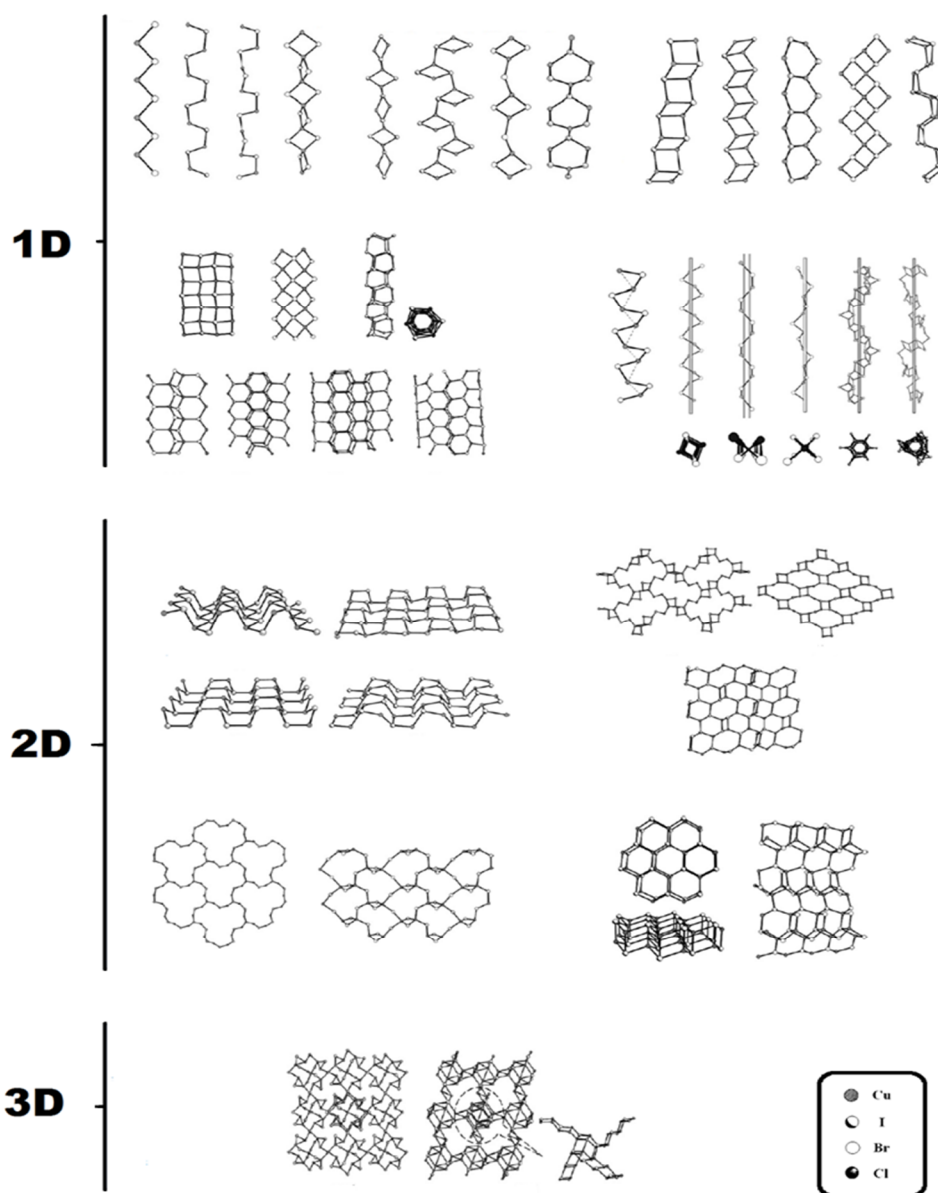


Figura 2.4. Vista de algunas redes poliméricas tipo $(CuX)_n$ encontradas en polímeros de coordinación y clasificadas según su dimensionalidad¹².

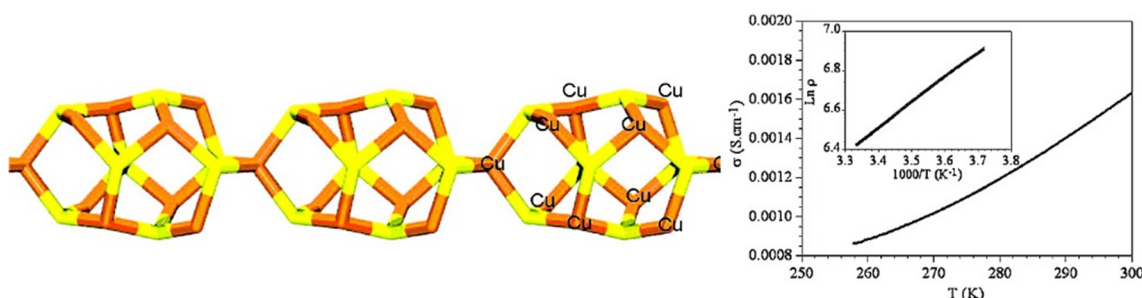


Figura 2.5. Representación de la red polimérica formada por átomos de Cu y S en $\{[Cu_9(C_5H_5NS)_8(SH)_8](BF_4)]_n$ (izquierda) y variación de su conductividad eléctrica en función de la temperatura (derecha)³⁷.

Por último, cabe destacar las propiedades eléctricas observadas en algunos polímeros de coordinación con cobre(I) y ligandos organoazufrados. Un ejemplo lo constituye el polímero monodimensional $\{[Cu_9(C_5H_5NS)_8(SH)_8](BF_4)]_n$ cuya estructura se compone de agregados Cu_9 formando una cadena lineal cargada positivamente, pudiéndose distinguir una red polimérica monodimensional constituida por átomos de cobre y azufre (figura 2.5 izquierda)³⁷. Este compuesto presenta un comportamiento semiconductor con un valor de conductividad a temperatura ambiente de $1.6 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Otro ejemplo interesante lo constituye el compuesto polimérico $[Cu_2(C_4S_6)]_n$, que presenta un valor de la conductividad, medido en pastilla prensada, de 0.1 S/cm³⁸.

2.1.1.2. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Ag(I)

La química supramolecular basada en el ion $Ag(I)$ ha sido extensamente estudiada, conociéndose un gran número de estructuras con una gran diversidad. Un amplio número están basados en ligandos N-dadores³⁹⁻⁴¹ y en estos casos, dada la reversibilidad de la interacción $Ag-N$, se ha estudiado el papel desempeñado por diferentes variables experimentales, como el disolvente o la estequiometría, demostrando la versatilidad de estos sistemas^{42, 43}. Además, la habilidad para establecer interacciones de corto alcance $Ag-Ag$, argentofilia, resulta muy útil, ya que estas favorecen la formación de diferentes topologías y modulan las propiedades^{44, 45}.

En cuanto al estudio de las propiedades luminiscentes de los compuestos de $Ag(I)$, en general, estos sistemas no han sido tan investigados como los de $Cu(I)$. Una de las principales causas es la sensibilidad a la luz mostrada por muchos de ellos, además de que los complejos de plata en general presentan una menor intensidad de emisión que los correspondientes análogos de cobre, sobre todo a temperatura ambiente⁵. No

obstante, en la literatura pueden encontrarse interesantes estudios sobre las propiedades luminiscentes de compuestos polinucleares de plata, como los del sistema $\text{Ag}_4\text{Cl}_4\text{L}_4$, ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ o PPh_3). En este caso, se propone un estado excitado centrado en el metal (d-s) modificado por la presencia de interacciones Ag-Ag⁴⁶. Otros sistemas polinucleares de Ag(I), donde también se han investigado sus propiedades fotoluminiscentes se recogen en la figura 2.6⁴⁷.

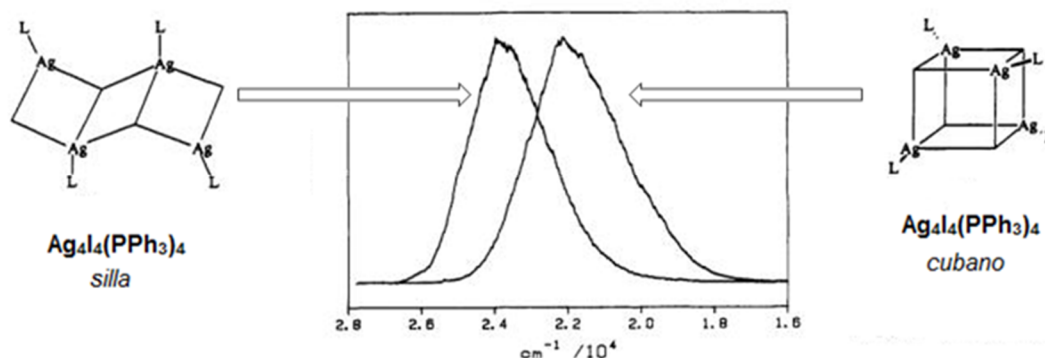


Figura 2.6. Representación de los compuestos isómeros $\text{Ag}_4\text{I}_4(\text{PPh}_3)_4$ tipo cubano y tipo silla junto con sus correspondientes espectros de emisión en estado sólido ($T = 12 \text{ K}$)⁴⁷.

Por otra parte, sistemas basados en Ag(I) y ligandos azufrados, muestran interesantes propiedades fotoluminiscentes. Un ejemplo lo constituyen los compuestos $\text{Ag}_6(\text{mtc})_6$ y $\text{Ag}_6(\text{dtc})_6$ [$\text{mtc} = \text{di-n-propilmonotiocarbamato}$, $\text{dtc} = \text{di-(n-propyl)ditiocarbamato}$]. Estos complejos presentan variaciones en las emisiones, de verde a roja, cuando se modifica la temperatura desde temperatura ambiente hasta 77 K ⁴⁸. Recientemente, se ha publicado un compuesto polimérico $[\text{Ag}_{31}\text{S}_3(\text{StBu})_{16}(\text{NO}_3)_9]_n$ basado en entidades de tipo clúster, que presenta una intensa emisión en estado sólido a temperatura ambiente, mostrando un desplazamiento termocrómico de 113 nm hacia el rojo al enfriar a 77 K ⁴⁹.

Respecto a las propiedades eléctricas de los polímeros de coordinación con Ag(I), cabe destacar que si bien su estudio es aún limitado, la bibliografía recoge algunos ejemplos de sistemas poliméricos basados en este metal con interesantes propiedades conductoras. Por ejemplo, el polímero $[\text{Ag}_2(\text{CA})]_n$ ($\text{CA} = \text{cianurato}$), que adopta una estructura laminar constituida por átomos de plata conectadas a través del ligando cianurato (figura 2.7 izquierda), presenta conductividad anisotrópica con valores de conductividad, a temperatura ambiente, medidos en direcciones paralelas y perpendiculares a estas láminas de $5 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente⁵⁰.

Otro ejemplo lo constituye el polímero 2D $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]_n$ ($\text{C}_5\text{H}_4\text{NS}$ = piridin-2-tiolato) que muestra un ordenamiento hexagonal de los átomos de plata (figura 2.7 derecha). La conductividad medida en pastilla a temperatura ambiente es de $2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, atribuyendo el comportamiento semiconductor a la presencia de interacciones Ag-Ag⁵¹.

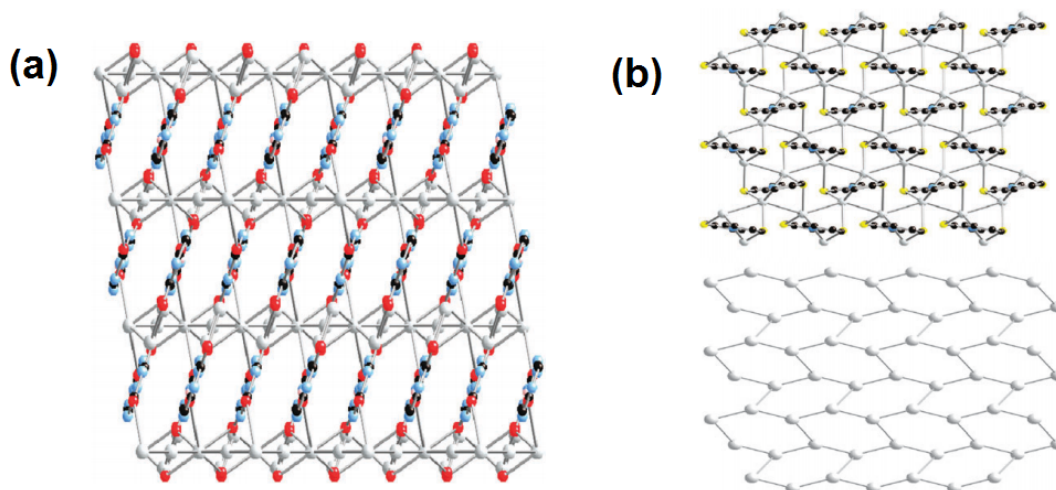


Figura 2.7. a) Representación de la estructura 2D del compuesto $[\text{Ag}_2(\text{CA})]_n$ ⁵⁰. b) Vista de la estructura laminar del polímero $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NS})]_n$ (arriba) y de la estructura de tipo grafito formada por los átomos de Ag (abajo)⁵¹.

2.1.2. LIGANDOS ORGANOAZUFRADOS

En el diseño y la síntesis de polímeros de coordinación la elección apropiada de los ligandos es clave, jugando un papel determinante en la arquitectura supramolecular y en las propiedades del compuesto obtenido. Los bloques de construcción orgánicos con presencia de N y/o O como átomos dadores, han sido ampliamente utilizados en la búsqueda de nuevos PCs como materiales funcionales^{52, 53}. Por el contrario, el uso de ligandos organoazufrados ha suscitado una menor atención, siendo aún limitados los ejemplos de polímeros de coordinación conteniendo estos bloques de construcción⁵⁴. Sin embargo, estos ligandos presentan una serie de características que les hace muy apropiados en la obtención de compuestos con nuevas estructuras e interesantes propiedades⁵⁵⁻⁵⁸, y que comentaré brevemente a continuación.

Puesto que el azufre se sitúa justo debajo del oxígeno en la tabla periódica, la química de los compuestos organosulfurados debería de ser parecida a la de los respectivos análogos con oxígeno. Sin embargo, existen diferencias que hacen que su comportamiento químico sea distinto. El azufre es menos electronegativo que el oxígeno ($\chi_S = 2.44$; $\chi_O = 3.5$ en la escala de Pauling) y presenta un radio atómico mayor ($r_S = 1.02 \text{ \AA}$; $r_O = 0.73 \text{ \AA}$). Por tanto, el átomo de azufre es más polarizable y tiene carácter de base blanda, lo que implica una mayor afinidad por parte de estos ligandos con ácidos blandos y un mayor carácter covalente del enlace M-S. Además, los átomos de azufre son más versátiles que los de oxígeno en cuanto a los modos de coordinación, ya que la coordinación a través del S puede ser a uno (monodentado) o a varios centros metálicos ($\mu_2, \mu_3, \mu_4, \mu_5$)^{54, 59-61}. A su vez, la presencia junto al azufre de otros átomos dadores como oxígeno o nitrógeno, puede hacer que la forma de coordinarse de estos ligandos sea muy variada, siendo en muchas ocasiones impredecible^{62, 63}.

Desde el punto de vista de las propiedades eléctricas, la sustitución de O por S implica una disminución en la energía del orbital LUMO, debido a que el solapamiento π entre los orbitales del S y el C es menos efectivo y a su vez, un incremento en la energía del orbital HOMO, ya que el átomo de azufre es menos electronegativo. En consecuencia, la presencia del azufre implica una mayor proximidad entre los orbitales frontera. El efecto de sustitución del O por el S ha sido estudiado en varios sistemas aplicando la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los cálculos teóricos revelan que la sustitución de los átomos de oxígeno por azufre en el polímero de coordinación $\text{Na}_{2n}[\text{Ni}(\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_4)]_n$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_4 =$ pentacenotetraol), supone una disminución del gap entre las bandas y un aumento de la dispersión de las mismas⁶⁴ (figura 2.8). Asimismo, el estudio teórico del sistema $[(\text{HCO}_2)_3\text{M}_2](\mu\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-X})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{CO}_2, \text{COS}, \text{CS}_2$) indica que las sucesivas sustituciones de O por S originan un mayor acoplamiento electrónico entre las unidades dimetálicas M_2 ⁶⁵.

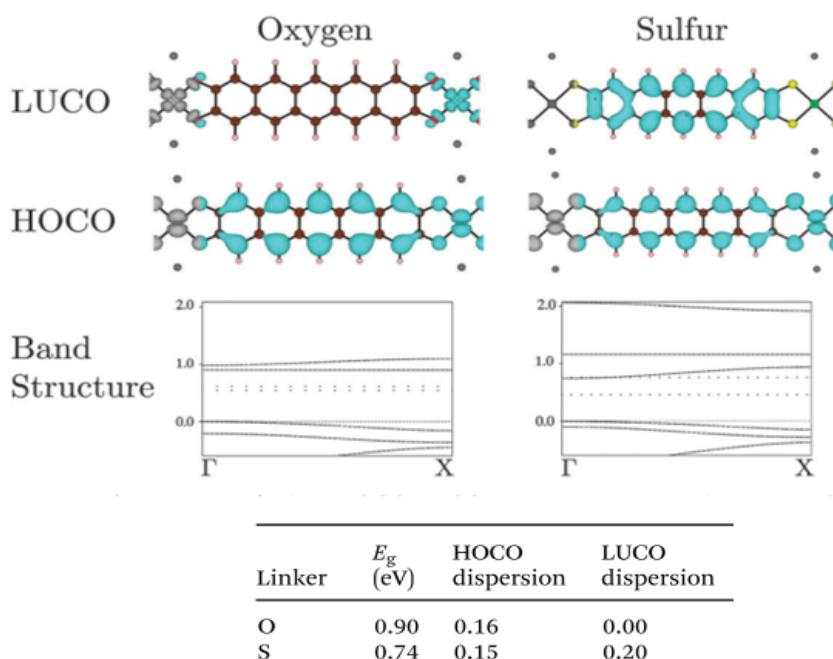


Figura 2.8. Distribución electrónica (en el punto Γ) de HOCO (*highest occupied crystal orbital*), LUCO (*lowest unoccupied crystal orbital*) y estructura de bandas de los compuestos $\text{Na}_{2n}[\text{Ni}(\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_4)]_n$ y $\text{Na}_{2n}[\text{Ni}(\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{S}_4)]_n$, donde $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{S}_4$ es el pentacenotetratiol. La contribución del Na^+ a la estructura de bandas está trazada en línea discontinua⁶⁴.

Se ha observado experimentalmente la mejora de las propiedades eléctricas a partir del empleo de diferentes ligandos organoazufrados, y en la bibliografía pueden encontrarse ejemplos de polímeros de coordinación basados en estos ligandos, que presentan una elevada conductividad eléctrica^{37, 66-68}. Por otra parte, en el campo de los conductores moleculares orgánicos, los complejos de transferencia de carga basados en el tetratíafulvaleno (TTF), con presencia de interacciones S-S intermoleculares, han sido muy estudiados⁶⁹. Este tipo de compuestos han mostrado conductividad y, en algunos casos, superconductividad⁷⁰. Por esta razón, se han empleado ligandos con similares características estructurales como bloques de construcción en la obtención de PCs con interesantes propiedades eléctricas^{38, 71}.

Por todo ello, los ligandos organoazufrados han demostrado ser adecuados en la búsqueda de polímeros de coordinación con buena capacidad conductora⁶, y su uso puede ser ventajoso en la búsqueda de materiales (multi)funcionales.

En cuanto a las propiedades ópticas, en la literatura se encuentran diferentes sistemas con interesantes propiedades luminiscentes (figura 2.9) basados en la

combinación de ligandos organoazufrados y metales con configuración electrónica d^{10} , como Cu(I) y Ag(I)^{26, 49, 55, 72-74}. En estos compuestos, la luminiscencia se relaciona con posibles transferencias de carga del ligando al metal en virtud de la capacidad dadora del grupo tiolato.

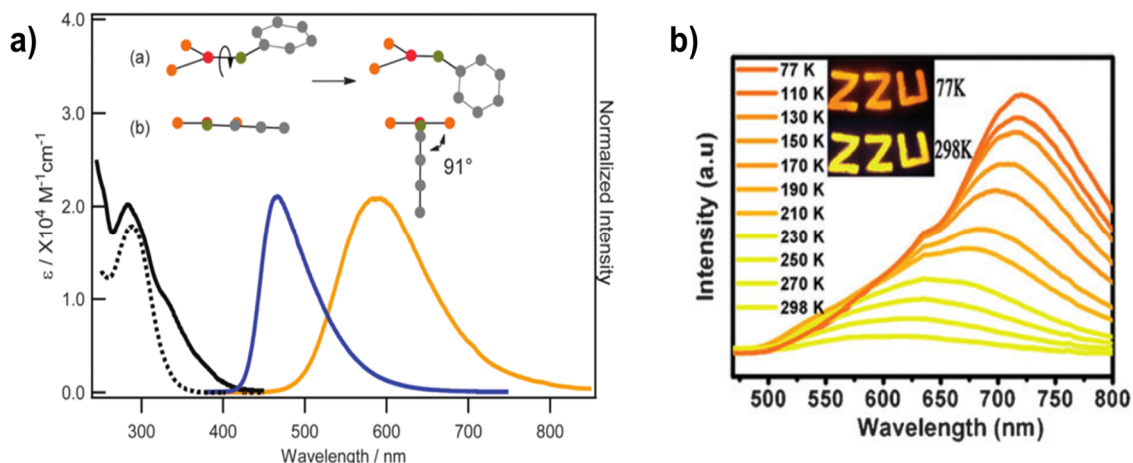


Figura 2.9. a) Espectro de absorción del compuesto [Cu(L_{Me})(SPh)] (negro) y del ligando (L_{Me}= 1,2-bis[bis(2-metilfenilfosfino)phosphino]-benceno) (negro punteado) en 2-MeTHF y espectro de emisión de [Cu(L_{Me})(SPh)] en 2-MeTHF a 293 K (naranja) y 77 K (azul). Insertado, cambios estructurales en el estado excitado²⁶. b) Espectro de luminiscencia en función de la temperatura del clúster [Ag₃₃S₃(StBu)₁₆(CF₃COO)₉(NO₃)(CH₃CN)₂(NO₃) en estado sólido⁴⁹.

Desde un punto de vista sintético, el uso de ligandos organoazufrados junto con metales de transición puede dar lugar a la ruptura y formación *in situ* de diversos enlaces y, por lo tanto, de nuevos ligandos. Estas transformaciones están favorecidas debido a la relativa debilidad de los enlaces covalentes C-S y S-S, y a la riqueza en la química redox de estos compuestos. Algunos de estos procesos incluyen la formación de ligandos organoazufrados a partir de azufre inorgánico^{75, 76}, alquilación⁷⁷, ruptura de enlaces C-S^{78, 79}, oxidación a sulfuros^{80, 81} o la ruptura de enlaces S-S⁸². Muchas de estas transformaciones han sido observadas bajo condiciones solvotermales, convirtiendo a estos métodos en una potente herramienta para la obtención de nuevos materiales basados en bloques de construcción inaccesibles, o al menos difíciles de obtener por métodos convencionales^{83, 84}. No obstante, se han descrito transformaciones similares empleando condiciones suaves en el proceso de síntesis⁸⁵.

Sobre esta base, en este trabajo se han seleccionado diferentes ligandos organoazufrados, pudiendo ser clasificados en virtud del grupo funcional como *tiolatos*, *tioamidas* y *tiocarboxilatos* (figura 2.10).

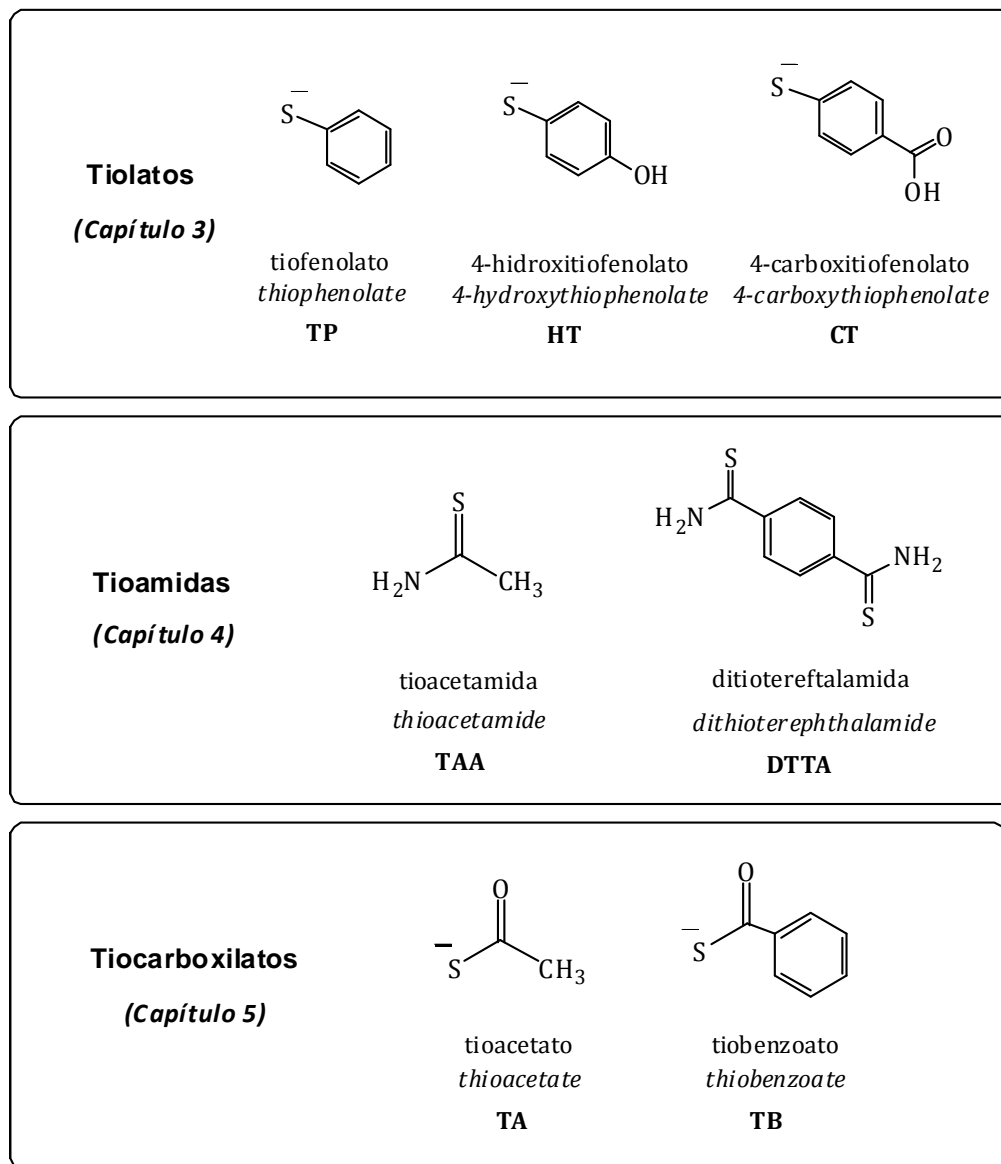


Figura 2.10. Ligandos organoazufrados seleccionados en este trabajo.

2.2. OBJETIVOS

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, los objetivos específicos de este trabajo son:

- Diseñar y sintetizar nuevos polímeros de coordinación multifuncionales, con propiedades eléctricas y ópticas, por lo que se explorará la reactividad de ligandos organoazufrados frente a diferentes precursores de Cu(I) o Ag(I), atendiendo a la influencia de las condiciones experimentales en su formación.
- Caracterizar los productos aislados, y estudiar su comportamiento en disolución, su estabilidad térmica y sus propiedades físicas, prestando atención a sus propiedades ópticas y eléctricas.
- Evaluar las propiedades estudiadas y las características estructurales de los compuestos, tratando de establecer relaciones entre propiedad-estructura.
- Analizar las características físico-químicas de las especies obtenidas, para encontrar las condiciones que permitan su procesado, con vista a la obtención de polímeros de coordinación en la escala nanométrica.

2.3. BIBLIOGRAFÍA

1. Young, A. G.; Hanton, L. R., Square planar silver(I) complexes: A rare but increasingly observed stereochemistry for silver(I). *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 1346-1386.
2. Carvajal, M. A.; Novoa, J. J.; Alvarez, S., Choice of coordination number in d10 complexes of group 11 metals. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 1465-1477.
3. Siekierski, S.; Burgess, J., *Concise Chemistry of the Elements*. **2002**.
4. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T., Luminescent metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1330-1352.
5. Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J., Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds. *Chemical Reviews* **1999**, 99, 3625-3648.
6. Givaja, G.; Amo-Ochoa, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Zamora, F., Electrical conductive coordination polymers. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 115-147.
7. Schmidbaur, H.; Schier, A., Auophilic interactions as a subject of current research: An up-date. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 370-412.
8. Gao, G.-F.; Li, M.; Zhan, S.-Z.; Lv, Z.; Chen, G.-h.; Li, D., Confined metallophilicity within a coordination prism. *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17, 4113-4117.
9. Hermann, H. L.; Boche, G.; Schwerdtfeger, P., Metallophilic interactions in closed-shell copper(I) compounds—a theoretical study. *Chemistry – A European Journal* **2001**, 7, 5333-5342.
10. Serpe, A.; Artizzu, F.; Marchiò, L.; Mercuri, M. L.; Pilia, L.; Deplano, P., Argentophilic interactions in mono-, di-, and polymeric Ag(I) complexes with N,N'-dimethyl-piperazine-2,3-dithione and iodide. *Crystal Growth & Design* **2011**, 11, 1278-1286.
11. Graham, P. M.; Pike, R. D.; Sabat, M.; Bailey, R. D.; Pennington, W. T., Coordination polymers of copper(I) halides. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, 5121-5132.
12. Peng, R.; Li, M.; Li, D., Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 1-18.
13. Vitale, M.; Ford, P. C., Luminescent mixed ligand copper(I) clusters (CuI)_n(L)_m (L=pyridine, piperidine): Thermodynamic control of molecular and supramolecular species. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 219-221, 3-16.
14. Wu, T.; Li, M.; Li, D.; Huang, X.-C., Anionic Cu_nI_n cluster-based architectures induced by in situ generated N-alkylated cationic triazolium salts. *Crystal Growth & Design* **2007**, 8, 568-574.
15. Solntsev, P. V.; Sieler, J.; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V., Fused pyridazines: Rigid multidentates for designing and fine-tuning the structure of hybrid organic/inorganic frameworks. *Dalton Transactions* **2004**, 1153-1158.
16. Lobana, T. S.; Kaur, P.; Nishioka, T., Synthesis of an unprecedented bicapped adamantoid [Cu₆(μ₂-I)(μ₃-I)₄(μ₄-I)(m-tolyl₃P)₄(CH₃CN)₂] cluster. *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 3766-3767.
17. Tsuge, K., Luminescent complexes containing halogeno-bridged dicopper(I) unit {Cu₂X₂} (X = Cl, Br, and I). *Chemistry Letters* **2013**, 42, 204-208.
18. Hu, S.; Tong, M.-L., Rational design and construction of the first tetrahedral net with photoluminescent Cu₄I₄ cubane cluster as the tetrahedral node. *Dalton Transactions* **2005**, 1165-1167.

19. Hou, Q.; Jia, M.-J.; Zhao, J.-J.; Jin, J.; Yu, J.-H.; Xu, J.-Q., Two new 3-D photoluminescence metal–organic frameworks based on cubane Cu₄I₄ clusters as tetrahedral nodes. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *384*, 287-292.
20. Shan, X.-c.; Jiang, F.-l.; Yuan, D.-q.; Zhang, H.-b.; Wu, M.-y.; Chen, L.; Wei, J.; Zhang, S.-q.; Pan, J.; Hong, M.-c., A multi-metal-cluster MOF with Cu₄I₄ and Cu₆S₆ as functional groups exhibiting dual emission with both thermochromic and near-IR character. *Chemical Science* **2013**, *4*, 1484-1489.
21. Benito, Q.; Goff, X. F. L.; Nocton, G.; Fargues, A.; Garcia, A.; Berhault, A.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Martineau, C.; Trébosc, J.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Perruchas, S., Geometry flexibility of copper iodide clusters: Variability in luminescence thermochromism. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 4483-4494.
22. Pospisil, J.; Jess, I.; Nather, C.; Necas, M.; Taborsky, P., Luminescence properties of "double-stranded staircase" copper(I) halide coordination polymers with N-containing ligands. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 861-864.
23. Cariati, E.; Roberto, D.; Ugo, R.; Ford, P. C.; Galli, S.; Sironi, A., New structural motifs, unusual quenching of the emission, and second harmonic generation of copper(I) iodide polymeric or oligomeric adducts with para-substituted pyridines or trans-stilbazoles. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 4077-4085.
24. Amo-Ochoa, P.; Hassanein, k.; Gomez Garcia, C. J.; Benmansour, S.; Perles, J.; Castillo, O.; Martinez, J. I.; Pilar, O.; Zamora, F., Reversible stimulus-responsive Cu(I) iodide pyridine coordination polymer. *Chem. Commun.* **2015**.
25. Hassanein, K.; Conesa-Egea, J.; Delgado, S.; Castillo, O.; Benmansour, S.; Martínez, J. I.; Abellán, G.; Gómez-García, C. J.; Zamora, F.; Amo-Ochoa, P., Electrical conductivity and strong luminescence in copper iodide double chains with isonicotinato derivatives. *Chemistry – A European Journal* **2015**, 1-12.
26. Osawa, M., Highly efficient blue-green delayed fluorescence from copper(I) thiolate complexes: Luminescence color alteration by orientation change of the aryl ring. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801-1803.
27. Han, L.; Hong, M. C.; Wang, R. H.; Wu, B. L.; Xu, Y.; Lou, B. Y.; Lin, Z. Z., Red luminescent polymeric cuprous organosulfide generated by solvothermal redox reaction. *Chem. Commun.* **2004**, 2578-2579.
28. Knorr, M.; Khatyr, A.; Dini Aleo, A.; El Yaagoubi, A.; Strohmam, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Lapprand, A.; Harvey, P. D., Copper(I) halides (X = Br, I) coordinated to bis(arylthio)methane ligands: Aryl substitution and halide effects on the dimensionality, cluster size, and luminescence properties of the coordination polymers. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 5373-5387.
29. Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W.; Wang, C.-R.; Cheung, K.-K., Synthesis, photophysics, and transient absorption spectroscopic studies of luminescent Copper(I) chalcogenide complexes. crystal structure of [Cu₄(μ-dtpm)₄(μ₄-S)](PF₆)₂ {dtpm = Bis[bis(4-methylphenyl)phosphino]methane}. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 4666-4672.
30. Xie, H.; Kinoshita, I.; Karasawa, T.; Kimura, K.; Nishioka, T.; Akai, I.; Kanemoto, K., Structure study and luminescence thermochromism in hexanuclear 6-methyl-2-pyridinethiolato copper(I) crystals. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9339-9345.
31. Knotter, D. M.; Blasse, G.; Van Vliet, J. P. M.; Van Koten, G., Luminescence of copper(I) arenethiolates and its relation to copper(I) luminescence in other complexes. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 2196-2201.

32. Yam, V. W.-W.; Lam, C.-H.; Fung, W. K.-M.; Cheung, K.-K., Syntheses, photophysics, and photochemistry of trinuclear copper(I) thiolate and hexanuclear copper(I) selenolate complexes: X-ray crystal structures of $[\text{Cu}_6(\mu\text{-dppm})_4(\mu_3\text{-SePh})_4](\text{BF}_4)_2$ and $[\text{Cu}_6\{\mu\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{NH}\}_4(\mu_3\text{-SePh})_4](\text{BF}_4)_2$. *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 3435-3442.
33. Yue, C.; Yan, C.; Feng, R.; Wu, M.; Chen, L.; Jiang, F.; Hong, M., A polynuclear d10–d10 metal complex with unusual near-infrared luminescence and high thermal stability. *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 2873-2879.
34. Green, A. R.; Presta, A.; Gasyna, Z.; Stillman, M. J., Luminescence probe of copper-thiolate cluster formation within mammalian metallothionein. *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 4159-4168.
35. Green, A. R.; Stillman, M. J., Mobility of copper in binding sites in rabbit liver metallothionein 2. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 2799-2807.
36. Li, Y. J.; Weser, U., Circular dichroism, luminescence, and electronic absorption of copper binding sites in metallothionein and its chemically synthesized α and β domains. *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 5526-5533.
37. Delgado, S.; Sanz Miguel, P. J.; Priego, J. L.; Jiménez-Aparicio, R.; Gómez-García, C. J.; Zamora, F., A conducting coordination polymer based on assembled Cu_9 cages. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 9128-9130.
38. Szczepura, L. F.; Galloway, C. P.; Zheng, Y.; Han, P.; Wilson, S. R.; Rauchfuss, T. B.; Rheingold, A. L., $\text{C}_4\text{S}_6^{2-}$: A bridging bis(dithiolato) ligand for the preparation of semiconducting inorganic polymers. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, 34, 1890-1892.
39. Steel, P. J.; Fitchett, C. M., Metallosupramolecular silver(I) assemblies based on pyrazine and related ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 990-1006.
40. Khlobystov, A. N.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Lemenovskii, D. A.; Majouga, A. G.; Zyk, N. V.; Schröder, M., Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 222, 155-192.
41. Oxtoby, N. S.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Wilson, C., Using multimodal ligands to influence network topology in silver(I) coordination polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, 99, 4905-4910.
42. Robin, A. Y.; Sague Doimeadios, J. L.; Neels, A.; Vig Slenters, T.; Fromm, K. M., Structure–property relationships: Polymorphism, solvates, and clay behavior in the one-dimensional coordination polymer chains $[\text{Ag}(\text{L})(\text{NO}_3)](\text{H}_2\text{O})_n$, L = ethanediyl bis(isonicotinate), n=0, and 2. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 212-220.
43. Robin, A. Y.; Sague, J. L.; Fromm, K. M., On the coordination behaviour of NO_3^- in coordination compounds with Ag^+ Part 1. Solubility effect on the formation of coordination polymer networks between AgNO_3 and L (L = ethanediyl bis(isonicotinate) as a function of solvent. *CrystEngComm* **2006**, 8, 403-416.
44. Sun, D.; Cao, R.; Weng, J.; Hong, M.; Liang, Y., A novel luminescent 3D polymer containing silver chains formed by ligand unsupported Ag-Ag interactions and organic spacers. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, 291-292.
45. Liu, X.; Guo, Fu, M.-L.; Liu, X.-H.; Wang, M.-S.; Huang, J.-S., Three novel silver complexes with ligand-unsupported argentophilic interactions and their luminescent properties. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 3679-3685.
46. Vogler, A.; Kunkely, H., Photoluminescence of tetrameric silver(I) complexes. *Chemical Physics Letters* **1989**, 158, 74-76.

47. Henary, M.; Zink, J. I., Luminescence from the chair and cube isomers of tetrakis[(triphenylphosphine)iodosilver]. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 3111-3112.
48. Sabin, F.; Ryu, C. K.; Ford, P. C.; Vogler, A., Photophysical properties of hexanuclear copper(I) and silver(I) clusters. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1941-1945.
49. Li, B.; Huang, R.-W.; Qin, J.-H.; Zang, S.-Q.; Gao, G.-G.; Hou, H.-W.; Mak, T. C. W., Thermochromic luminescent nest-like silver thiolate cluster. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *39*, 12416-20.
50. Rao, C. N. R.; Ranganathan, A.; Pedireddi, V. R.; Raju, A. R., A novel hybrid layer compound containing silver sheets and an organic spacer. *Chem. Commun.* **2000**, 39-40.
51. Su, W.; Hong, M.; Weng, J.; Cao, R.; Lu, S., A semiconducting lamella polymer $[\{Ag(C_5H_4NS)\}_n]$ with a graphite-like array of silver(I) ions and its analogue with a layered structure. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2911-2914.
52. Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R., *Coordination polymers: design, analysis and application*. **2009**, 424.
53. Robin, A. Y.; Fromm, K. M., Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2127-2157.
54. Mensforth, E. J.; Hill, M. R.; Batten, S. R., Coordination polymers of sulphur-donor ligands. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *403*, 9-24.
55. Gallego, A.; Castillo, O.; Gomez-Garcia, C. J.; Zamora, F.; Delgado, S., Electrical conductivity and luminescence in coordination polymers based on copper(I)-halides and sulfur-pyrimidine ligands. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 718-727.
56. Xu, C.; Hedin, N.; Shi, H.-T.; Zhang, Q.-F., A semiconducting microporous framework of $Cd_6Ag_4(SPh)_{16}$ clusters interlinked using rigid and conjugated bipyridines. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3710-3712.
57. Du, M.; Zhang, Z.-H.; Zhao, X.-J.; Xu, Q., Modulated preparation and structural diversification of Zn^{II} and Cd^{II} metal-organic frameworks with a versatile building block 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5785-5792.
58. Welte, L.; Calzolari, A.; Di Felice, R.; Zamora, F.; Gomez-Herrero, J., Highly conductive self-assembled nanoribbons of coordination polymers. *Nat Nano* **2010**, *5*, 110-115.
59. Peng, R.; Li, D.; Wu, T.; Zhou, X.-P.; Ng, S. W., Increasing structure dimensionality of copper(I) complexes by varying the flexible thioether ligand geometry and counteranions. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 4035-4046.
60. Dance, I. G., The structural chemistry of metal thiolate complexes. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1037-1104.
61. Tang, X.-Y.; Li, H.-X.; Chen, J.-X.; Ren, Z.-G.; Lang, J.-P., Synthetic and structural chemistry of groups 11 and 12 metal complexes of the zwitterionic ammonium thiolate ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 2026-2049.
62. Akrivos, P. D., Recent studies in the coordination chemistry of heterocyclic thiones and thionates. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *213*, 181-210.
63. Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S., Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—An overview. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 977-1055.

64. Tiana, D.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Vaid, T. P., Computational screening of structural and compositional factors for electrically conductive coordination polymers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**.
65. Chisholm, M. H.; Patmore, N. J., Electronic coupling in 1,4-(COS)₂C₆H₄ linked MM quadruple bonds (M = Mo, W): The influence of S for O substitution. *Dalton Transactions* **2006**, 3164-3169.
66. Zhao, Y.; Hong, M.; Liang, Y.; Cao, R.; Li, W.; Weng, J.; Lu, S., A paramagnetic lamellar polymer with a high semiconductivity. *Chem. Commun.* **2001**, 1020-1021.
67. Bellitto, C.; Flamini, A.; Gastaldi, L.; Scaramuzza, L., Halogen oxidation of tetrakis(dithioacetato)diplatinum(II) complexes, Pt₂(CH₃CS₂)₄. Synthesis and characterization of Pt₂(CH₃CS₂)₄X₂ (X = Cl, Br, I) and structural, electrical, and optical properties of linear-chain (μ-iodo)tetrakis(dithioacetato)diplatinum, Pt₂(CH₃CS₂)₄I. *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 444-449.
68. Low, K.-H.; Roy, V. A. L.; Chui, S. S.-Y.; Chan, S. L.-F.; Che, C.-M., Highly conducting two-dimensional copper(I) 4-hydroxythiophenolate network. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7328-7330.
69. Bryce, M. R., Recent progress on conducting organic charge-transfer salts. *Chemical Society Reviews* **1991**, 20, 355-390.
70. Williams, J. M.; Schultz, A. J.; Geiser, U.; Carlson, K. D.; Kini, A. M.; Wang, H. H.; Kwok, W.-K.; Whangbo, M.-H.; Schirber, J. E., Organic superconductors—New benchmarks. *Science* **1991**, 252, 1501-1508.
71. Kanehama, R.; Umemiya, M.; Iwahori, F.; Miyasaka, H.; Sugiura, K.-i.; Yamashita, M.; Yokochi, Y.; Ito, H.; Kuroda, S.-i.; Kishida, H.; Okamoto, H., Novel ET-coordinated copper(I) complexes: Syntheses, structures, and physical properties (ET = BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene). *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 7173-7181.
72. Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W.; Wang, C.-R.; Cheung, K.-K., The first series of luminescent (μ₄-chalcogenido)silver(I) Clusters. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 5116-5117.
73. Wing-Wah Yam, V.; Kam-Wing Lo, K.; Kit-Mai Fung, W.; Wang, C.-R., Design of luminescent polynuclear copper(I) and silver(I) complexes with chalcogenides and acetylides as the bridging ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 171, 17-41.
74. Li, G.; Lei, Z.; Wang, Q.-M., Luminescent molecular Ag-S nanocluster [Ag₆₂S₁₃(SBut)₃₂](BF₄)₄. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 17678-17679.
75. Li, D.; Wu, T., Transformation of Inorganic Sulfur into Organic Sulfur: A novel photoluminescent 3-D polymeric complex involving ligands in situ formation. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 1175-1177.
76. Zhou, X.-P.; Li, D.; Wu, T.; Zhang, X., Syntheses of supramolecular CuCN complexes by decomposing CuSCN: A general route to CuCN coordination polymers? *Dalton Transactions* **2006**, 2435-2443.
77. Cheng, J.-K.; Yao, Y.-G.; Zhang, J.; Li, Z.-J.; Cai, Z.-W.; Zhang, X.-Y.; Chen, Z.-N.; Chen, Y.-B.; Kang, Y.; Qin, Y.-Y.; Wen, Y.-H., A simultaneous redox, alkylation, self-assembly reaction under solvothermal conditions afforded a luminescent copper(I) chain polymer constructed of Cu₃I₄- and EtS-4-C₅H₄N⁺Et components (Et = CH₃CH₂). *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 7796-7797.
78. Zhang, X.-M.; Fang, R.-Q.; Wu, H.-S., A twelve-connected Cu₆S₄ cluster-based coordination polymer. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 7670-7671.

79. Hao, Z.-M.; Fang, R.-Q.; Wu, H.-S.; Zhang, X.-M., Cu₆S₄ cluster based twelve-connected face-centered cubic and Cu₁₉I₄S₁₂ cluster based fourteen-connected body-centered cubic topological coordination polymers. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 8197-8203.
80. Rowland, C. E.; Belai, N.; Knope, K. E.; Cahill, C. L., Hydrothermal synthesis of disulfide-containing uranyl compounds: In situ ligand synthesis versus direct assembly. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 1390-1398.
81. Zhang, J.; Cheng, J.-K.; Qin, Y.-Y.; Li, Z.-J.; Yao, Y.-G., A luminescent Cu(I) complex ligated by 1,3-bis(4-pyridyl)trisulfane generated in situ by the coupling of pyridine-4-thiol. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 164-166.
82. Gallego, A. I.; Castillo, O.; Zamora, F.; Delgado, S., Dynamic combinatorial chemistry in a solvothermal process between nickel(II), halides and organosulphur ligands. *RSC Advances* **2013**, *3*, 18406-18413.
83. Chen, X.-M.; Tong, M.-L., Solvothermal in situ metal/ligand reactions: A new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2006**, *40*, 162-170.
84. Han, L.; Bu, X.; Zhang, Q.; Feng, P., Solvothermal in situ ligand synthesis through disulfide cleavage: 3D (3,4)-connected and 2D square-grid-type coordination polymers. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5736-5738.
85. Awaleh, M. O.; Badia, A.; Brisse, F., One-dimensional coordination polymers incorporating silver(I) perfluorocarboxylate cuboctahedral clusters and the bis(methylthio)methane ligand. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3185-3191.

**CAPÍTULO 3. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN
DE Cu BASADOS EN LIGANDOS TIOFENOLATO
p-SUSTITUIDOS (*p*-SPhR, R= H, OH, COOH)**

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu BASADOS EN LIGANDOS TIOFENOLATO *p*-SUSTITUIDOS (*p*-SPhR, R= H, OH, COOH)

3.1. INTRODUCCIÓN

Dentro del conjunto de los ligandos organosulfurados, los tioles forman una familia muy importante en el ámbito de la química de coordinación con metales de transición¹. Los tiolatos de metales del grupo 11 han sido ampliamente estudiados en virtud de sus múltiples propiedades. Así, en la literatura se encuentra un gran número de artículos relacionados con la estabilización de nanopartículas, principalmente de oro (figura 3.1.1), pero también de plata y cobre, por parte de estos ligandos²⁻⁶. Además, algunos tiolatos de plata han demostrado actividad antimicrobiana⁷ y muchos tiolatos de oro han sido empleados en el tratamiento de diversas enfermedades^{8, 9}.

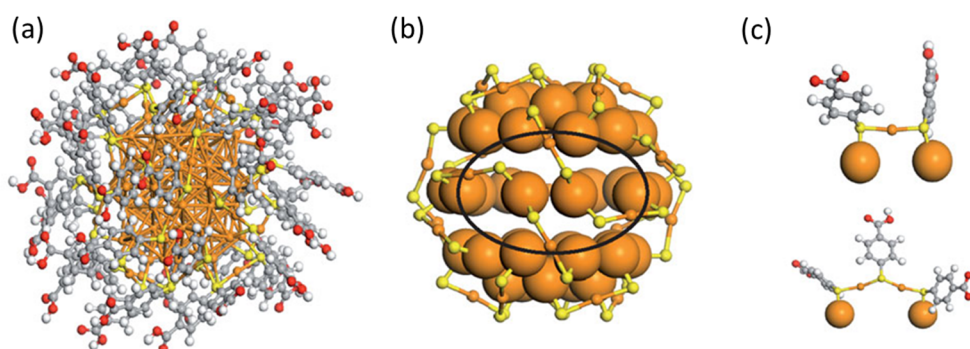


Figura 3.1.1. (a) Representación del clúster de oro protegido por ácido 4-mercaptobenzoico, $\text{Au}_{102}(\text{p-MBA})_{44}$, (b) vista de los átomos que conforman el núcleo Au_{79} y el manto $\text{Au}_{23}(\text{p-MBA})_{44}$ y (c) representación de los modos de coordinación del ligando tiolato⁶.

Desde un punto de vista estructural, los complejos constituidos por tiolatos y metales del grupo 11 muestran una gran diversidad. La revisión de las estructuras publicadas de estos compuestos¹⁰, indica que los tiolatos son muy versátiles en cuanto a los modos de coordinación, pudiendo actuar como ligando monodentado, doble, triple, cuádruple y quíntuple puente^{11, 12}. Por otra parte, el carácter blando del átomo de azufre hace que, en general, el enlace con el metal tenga una contribución importante de carácter covalente, y presente una mayor fortaleza. Por esta razón, la cristalización de compuestos contruidos a partir de estos ligandos, resulta en muchas ocasiones dificultosa, debido al carácter irreversible del proceso de formación del enlace metal-tiolato.

En particular, los compuestos de cobre(I) basados en estos ligandos han recibido un gran interés debido a sus propiedades ópticas¹³⁻¹⁷ y eléctricas¹⁸, así como por servir de modelos de proteínas de cobre ricas en cisteína, de gran relevancia biológica¹⁹⁻²¹. Además, han sido empleados como reactivos en síntesis orgánica²²⁻²⁶ y como precursores en la preparación de nanopartículas y láminas delgadas de sulfuros metálicos²⁷⁻²⁹. Estos compuestos estructuralmente presentan una amplia diversidad, pudiendo encontrar complejos con diferentes nuclearidades, de naturaleza aniónica, catiónica o neutra³⁰⁻³⁴.

En cuanto a polímeros de coordinación, los compuestos homolépticos de tipo $[\text{Cu}(\text{SR})]_n$ también han sido descritos, habiéndose empleado tiolatos alquílicos lineales³⁵⁻³⁷ y derivados tiofenólicos³⁸⁻⁴⁰ como bloques de construcción. Sin embargo, debido a la imposibilidad de obtener cristales de los mismos, las estructuras cristalinas han sido determinadas a partir de los datos de difracción de los sólidos policristalinos.

Dentro de esta familia de compuestos, resultan de gran interés los trabajos realizados por Che y colaboradores sobre polímeros de cobre(I) con ligandos derivados del tiofenol^{34,35}. En ellos, se han investigado las propiedades eléctricas de los mismos, utilizándolos en la preparación de transistores de efecto campo (*Field-Effect Transistor* o FET) y se ha determinado su movilidad de carga. Dentro del estudio de las propiedades eléctricas, destaca el caso del polímero de Cu(I) con el ligando 4-hidroxitiofenolato, $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, que presenta un excepcional valor de conductividad eléctrica estimado en $120 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, habiéndose realizado la medida en pastilla y a temperatura ambiente⁴⁰.

Por otro lado, se ha observado que en la diversidad estructural de esta familia de compuestos la naturaleza y disposición del sustituyente juega un papel determinante. Dependiendo de la presencia de un grupo funcional u otro, en virtud de las diferentes interacciones supramoleculares que se establecen en el sólido, la estructura varía, pudiéndose encontrar polímeros mono y bidimensionales³⁹. El efecto de la orientación o del impedimento estérico de los ligandos también ha sido estudiado en otros sistemas basados en tiolatos de cobre(I), pudiendo tener una gran relevancia en el tipo de estructura formada⁴¹, así como en las propiedades del compuesto¹⁷ (figura 3.1.2 b).

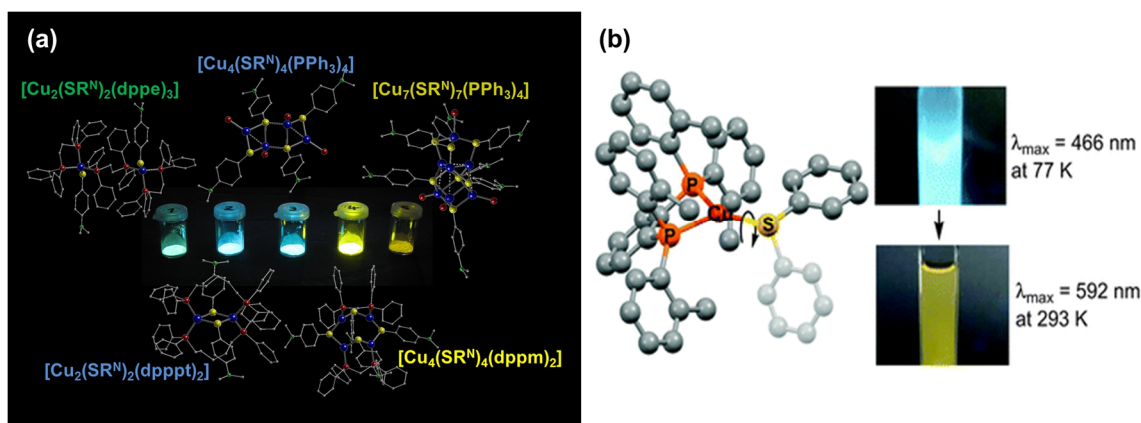


Figura 3.1.2. (a) Representación de la estructura de algunos clústers de cobre(I) con *p*-dimetilaminotiofenolato (SR^N) y distintas fosfinas, y fotografía de los compuestos al ser irradiados con luz UV¹⁶. (b) Vista de la estructura del complejo $[\text{Cu}(\text{L}_{\text{Me}})(\text{SPh})]$ L_{Me} = 1,2-bis[bis(2-metilfenil)fosfino]benzeno, SPh = tiofenolato, mostrando la rotación del anillo del tiofenolato a lo largo del eje del enlace Cu-S, al variar la temperatura, produciendo un cambio en su emisión (derecha)¹⁷.

Cabe destacar que, a pesar de que un gran número de compuestos de coordinación de cobre(I) con ligandos tiolato han demostrado interesantes propiedades ópticas^{14, 16, 42, 43} (figura 3.1.2), en el caso de los polímeros tipo $[\text{Cu}(\text{SR})]_n$ no se han publicado estudios sobre dichas propiedades.

Debido a nuestro interés en el estudio de polímeros de coordinación basados en ligandos organoazufrados con metales del grupo 11 que puedan presentar propiedades ópticas y eléctricas, hemos llevado a cabo un trabajo de investigación basado en el sistema Cu(I/II), tiofenol (PhSH), y los tiofenoles *p*-sustituidos 4-mercaptotiofenol (*p*- HSPhOH) y ácido 4-mercaptobenzoico (*p*- HSPhCOOH). La selección de estos bloques de construcción se ha basado en la presencia de los grupos OH y COOH, que pueden dar lugar a la aparición de transformaciones químicas durante el proceso de síntesis, así como la posibilidad de llevar a cabo modificaciones post-sintéticas. Además, estos grupos funcionales pueden favorecer la interacción con otras especies, a través de interacciones supramoleculares. Por otra parte, el uso del tiofenol, sin sustituyentes en el anillo, permite evaluar la influencia de los mismos en la arquitectura final de los compuestos, así como en sus propiedades.

Tomando como punto de partida los trabajos realizados sobre los polímeros de coordinación homolépticos de cobre(I) con estos ligandos^{39, 40}, nuestro trabajo se ha centrado en el estudio de la reactividad de estos frente a diferentes sales de cobre. Para ello, se han empleado $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ y los haluros de Cu(I) CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), con el objetivo de encontrar nuevos compuestos basados en estos bloques de construcción, estudiar sus propiedades ópticas y eléctricas, y tratar de obtener cristales que permitan su determinación estructural y la medida de la conductividad eléctrica en cristal. Dicho trabajo se divide en dos apartados, recogiendo cada uno de ellos, los resultados obtenidos al utilizar como precursores metálicos $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ y CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), respectivamente.

3.2. REACCIONES ENTRE $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Y TIOFENOLES *p*-SUSTITUIDOS (*p*-HSPhR, R= H, OH, COOH)

3.2.1. INTRODUCCIÓN

En el caso de los polímeros de coordinación homolépticos de cobre(I) con ariltiolatos *p*-sustituídos, $[\text{Cu}(p\text{-SPhR})]_n$ (R= H, OH, y COOH), su preparación ha sido descrita previamente a partir de Cu_2O y los correspondientes tioles o disulfuros, llevando a cabo la síntesis a reflujo^{39, 40}. Si bien estos métodos han permitido la síntesis de estos compuestos con pureza de fase y rendimientos elevados, la obtención de monocristales no ha sido posible, habiéndose resuelto la estructura cristalina de los polímeros $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ (TP= tiofenolato, HT= 4-hidroxitiofenolato) a partir de los datos de difracción de rayos X de policristal de los sólidos formados. Sin embargo, en el caso del compuesto con ácido 4-mercaptobenzoico, la indexación de los datos de difracción no ha posibilitado su determinación estructural³⁹.

El uso de los métodos solvotermales en la preparación de nuevos materiales se ha extendido enormemente en los últimos años, demostrando ser muy adecuados en la síntesis de polímeros de coordinación. En el capítulo 1 se han descrito estas técnicas, mostrando algunas de sus principales ventajas. Así pues, el uso de estos métodos puede traer consigo una mejora de la cristalinidad del producto formado, como consecuencia de un aumento de la solubilidad de los reactivos y de la posibilidad de ralentizar el proceso de precipitación, además de la capacidad de reducir los tiempos de reacción necesarios para la síntesis.

Por otro lado, es posible encontrar una gran diversidad de procesos químicos debido al uso de condiciones de reacción más energéticas⁴⁴⁻⁴⁷. En el caso de los ligandos organoazufrados, se han publicado numerosos ejemplos de transformaciones *in situ* mediante el empleo de estos métodos⁴⁸. En particular, la oxidación de tioles para formar los correspondientes disulfuros resulta muy frecuente, habiendo sido observada con anterioridad en la síntesis de numerosos compuestos de coordinación⁴⁹⁻⁵². La formación de ligandos *in situ* supone una vía sintética muy atractiva, que presenta ventajas como la posibilidad de llevar a cabo síntesis en un solo paso, simplificando el proceso y haciéndolo más sostenible, además de posibilitar la obtención de compuestos inaccesibles por vías convencionales.

Con el objetivo de obtener monocristales válidos para la determinación de su estructura cristalina y el estudio de sus propiedades eléctricas, así como de evaluar la influencia del método de síntesis, se ha llevado a cabo un estudio de la reactividad bajo condiciones solvotermales, entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, más soluble que el Cu_2O y con un contraión no coordinante, y varios tiofenoles: tiofenol (PhSH), 4-mercaptofenol ($p\text{-HSPhOH}$) y ácido 4-mercaptobenzoico ($p\text{-HSPhCOOH}$), haciendo uso de métodos solvotermales convencionales y asistidos por microondas.

Además, se han estudiado las propiedades eléctricas y luminiscentes de los compuestos, explorando el potencial de estos polímeros de coordinación como materiales multifuncionales.

3.2.2. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD

En el estudio de la reactividad entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ y los ligandos tiofenólicos indicados, se utilizó una estequiometría 1:2, dado que el uso de $\text{Cu}(\text{II})$ favorece la oxidación del ligando tiolato al disulfuro durante el proceso de síntesis⁵³, perdiendo parte del reactivo orgánico. De hecho, las reacciones llevadas a cabo en proporciones equimolares condujeron a la obtención de disoluciones, o a la formación de los productos deseados pero con rendimientos muy bajos.

3.2.2.1. REACCIONES ENTRE $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Y TIOFENOL

Las reacciones llevadas a cabo bajo condiciones solvotermales, convencional y asistida por microondas, entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y tiofenol, en estequiometría 1:2 y utilizando etanol como disolvente, condujeron a la obtención de un sólido policristalino caracterizado por difracción de rayos X de polvo, FT-IR y análisis elemental, como el polímero de coordinación $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ (TP= tiofenolato), publicado anteriormente bajo condiciones de reflujo durante 3 días³⁹, obteniendo en ambos casos resultados similares. Mediante el empleo de la técnica solvothermal asistida por microondas que hemos empleado (1 hora, 120 °C), se puede observar una reducción considerable del tiempo de reacción, aunque el rendimiento es algo menor (62% frente al 85% bajo reflujo)³⁹. Por otra parte, la variación de las condiciones de síntesis, como el aumento de la temperatura, tiempos de reacción y enfriamiento, cambio de disolvente y concentración, no han permitido la obtención de monocristales de tamaño adecuado para su caracterización eléctrica y por difracción de rayos X.

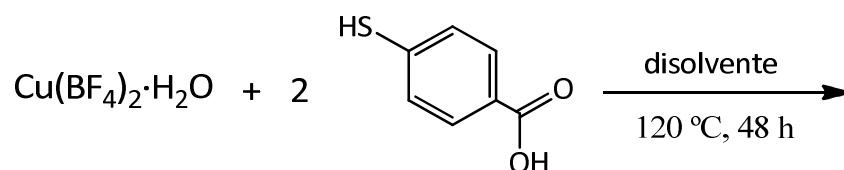
3.2.2.2. REACCIONES ENTRE $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Y 4-MERCAPTOFENOL

Las reacciones llevadas a cabo bajo condiciones solvotermales, convencional y asistida por microondas, entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 4-mercaptofenol en estequiometría 1:2 y utilizando etanol como disolvente, condujeron a la obtención del compuesto $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ (HT= 4-hidroxitiofenolato) como sólido policristalino, caracterizado por difracción de rayos X de polvo, FT-IR y análisis elemental. A pesar de la modificación en las condiciones de síntesis (aumento de temperatura, tiempos de reacción y enfriamiento, variación de concentración y de disolvente), la obtención de monocristales no fue posible. Además, el compuesto fue sintetizado a reflujo en etanol durante 24 horas, siguiendo el método publicado, pero empleando $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 4-mercaptofenol (1:2),

obteniendo igualmente el $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ como producto policristalino. Los sólidos han sido obtenidos con un alto grado de pureza, habiendo sido caracterizados mediante difracción de rayos X de polvo, FT-IR y análisis elemental. Por otra parte, los rendimientos obtenidos tras emplear distintos métodos de síntesis son muy similares (50-60%) siendo más bajos que el rendimiento alcanzado al llevar a cabo la reacción a reflujo 24 h, partiendo de Cu_2O (92%)⁴⁰.

3.2.2.3. REACCIONES ENTRE $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Y ÁCIDO 4-MERCAPTOBENZOICO

Las reacciones entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y ácido 4-mercaptobenzoico se realizaron bajo condiciones solvotermales y en estequiometría 1:2, utilizando diferentes disolventes. Los resultados obtenidos indican que la naturaleza del producto aislado depende del solvente empleado, pudiendo este provocar diferentes transformaciones químicas en el ligando. En la tabla 3.2.1 se recogen los productos obtenidos tras llevar a cabo reacciones en las mismas condiciones (120 °C, 48 h), empleando diferentes disolventes.



Disolvente	Productos
Acetona	$[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (1)
DMF	$[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ (1) + $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-DTB})(\text{DMF})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2)
MeOH	$[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (3)
EtOH	$[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (4)

Tabla 3.2.1. Productos obtenidos de las reacciones solvotermales (120 °C, 48 h) entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el ácido 4-mercaptobenzoico, en estequiometría 1:2, empleando distintos disolventes (CT= 4-carboxitiofenolato; 4,4'-DTB= 4,4'-ditiobisbenzoato; MCT= 4-metoxycarbonil-tiofenolato; ECT= 4-etoxycarbonil-tiofenolato).

Así, al llevar a cabo la reacción en acetona, se obtuvo el polímero de Cu(I) $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) (CT= 4-carboxitiofenolato) como sólido microcristalino blanco, con un rendimiento elevado (78%). Sin embargo, y a pesar de la cristalinidad del producto formado, en estas condiciones la obtención de monocristales de tamaño adecuado no fue posible.

Al emplear como disolvente DMF, sí se obtuvieron monocristales con tamaño suficiente para realizar su estudio por difracción de rayos X, que permitieron la resolución de su estructura cristalina. Al comparar el difractograma de rayos X en polvo simulado a partir de la estructura de **1** con el difractograma publicado con anterioridad³⁹, pudo confirmarse que se trata del mismo compuesto (figura E.4). Además, paralelamente a la formación del compuesto **1**, se formaron también cristales azules caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal como el compuesto de Cu(II) $[\text{Cu}(4,4'\text{-DTB})(\text{DMF})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) (figura 3.2.1). En este caso, la oxidación *in situ* del ligando, da lugar a la formación del ligando 4,4'-ditiobisbenzoato (4,4'-DTB), coordinándose este a los átomos de Cu(II) a través de los grupos carboxilato, obteniéndose un polímero de coordinación monodimensional.

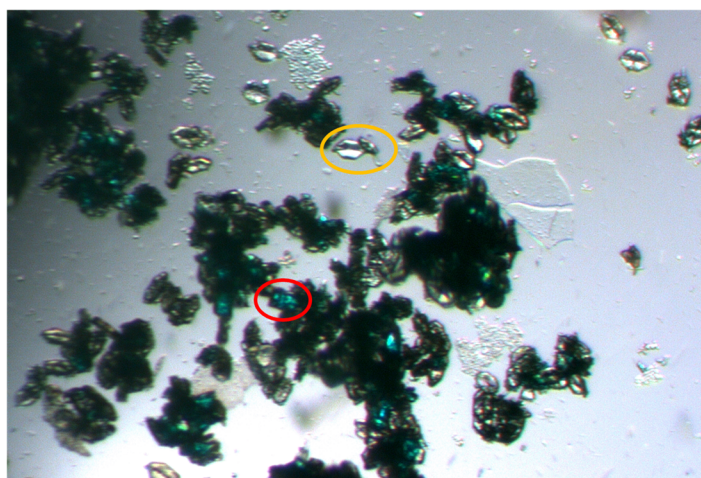


Figura 3.2.1. Fotografía de microscopía óptica de una mezcla de cristales de $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**), señalados en amarillo, y $[\text{Cu}(4,4'\text{-DTB})(\text{DMF})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**), señalados en rojo, obtenidos al llevar a cabo la reacción entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ y el ácido 4-mercaptobenzoico en DMF (120 °C, 48 h).

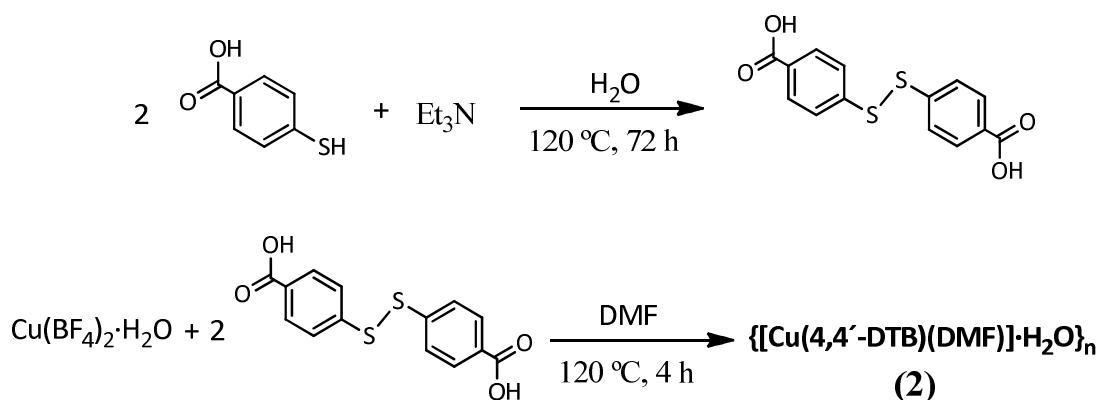
La oxidación *in situ* de los ácidos 3-mercaptobenzoico y 4-mercaptobenzoico en condiciones solvotermales, ha sido descrita anteriormente a partir de una sal de uranilo en medio acuoso y en presencia de base⁵¹. En el caso del ácido 2-mercaptobenzoico se ha estudiado el papel desempeñado por el pH en el proceso de formación del correspondiente disulfuro, en agua y bajo condiciones solvotermales, demostrando como el grado de oxidación depende directamente del pH empleado⁵⁴. Así, mientras

que en medio ácido la oxidación no tiene lugar, el incremento del pH trae consigo la aparición del disulfuro (ácido 2,2'-ditiobisbenzoico), alcanzándose la oxidación completa a pH neutro.

En nuestro caso, la reacción entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y ácido 4-mercaptobenzoico ha dado lugar a la formación simultánea de **1** y **2** empleando DMF como solvente, mientras que la reacción llevada a cabo en acetona conduce a la síntesis del polímero **1** como único producto, en las mismas condiciones. Esta diferencia en cuanto a la reactividad puede explicarse atendiendo a la dependencia del pH en la reacción de oxidación del tiol. En el caso de la reacción llevada a cabo en DMF, se observó un considerable incremento del pH de la mezcla de reacción, ($\text{pH}_i = 1$, $\text{pH}_f = 7$). Además, el análisis de la disolución obtenida, mediante ionización por electrospray (ESI-MS) en modo positivo, reveló la presencia del ion dimetilamonio $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ $m/z = 46$. La formación de dimetilamina como consecuencia de la hidrólisis de la DMF bajo condiciones solvotermales y en presencia de metales de transición es conocida, encontrándose diversos ejemplos en la literatura⁵⁵⁻⁵⁹. Así, al llevar a cabo la síntesis en DMF, se observa un aumento del pH debido a la presencia de dimetilamina, que actúa como base, estando favorecida la oxidación del ligando, justificando de este modo la aparición de **2** como producto de reacción.

En base a estas observaciones se trató de obtener el compuesto **2** como único producto mediante la oxidación *in situ* del ácido 4-mercaptobenzoico, modificando las condiciones de reacción. Sin embargo, el aumento de la temperatura (120-180 °C) y tiempos de reacción (20-72 h), así como la adición de trietilamina a la mezcla ($\text{pH}_i = 8$), no permitió la síntesis de **2**.

Alternativamente se preparó el ácido 4,4'-ditiobisbenzoico (4,4'-DTBA) a partir del ácido 4-mercaptobenzoico, mediante su oxidación bajo condiciones solvotermales (120 °C, 72 h) en agua y en presencia de base (Et_3N), siguiendo una vía de síntesis similar a la descrita para la obtención del ácido 2,2'-ditiobisbenzoico⁵⁴. La neutralización de la disolución obtenida mediante la adición de ácido clorhídrico, provoca la precipitación del producto, que se obtiene como sólido policristalino, con un rendimiento del 37%. Dicho sólido fue caracterizado como 4,4'-DTBA mediante FT-IR, ^1H -RMN y difracción de rayos X en polvo, ya que su estructura cristalina ha sido publicada anteriormente⁵¹.



Esquema 3.2.1. Reacciones llevadas a cabo en la síntesis de **2**.

Una vez aislado el ácido 4,4'-ditiobisbenzoico, se hizo reaccionar con $\text{Cu(BF}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ mediante síntesis directa a $120\text{ }^\circ\text{C}$, empleando DMF como solvente. Las reacciones llevadas a cabo con una relación estequiométrica 1:1, dieron lugar a la formación de un precipitado azul, cuyo difractograma de rayos X en polvo reveló la presencia del polímero **2**, junto con algunas señales adicionales. Sin embargo, cuando se utilizó una relación Cu:4,4'-DTBA 1:2, la reacción bajo las mismas condiciones ($120\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h) condujo a la formación de **2** como producto único (esquema 3.2.1).

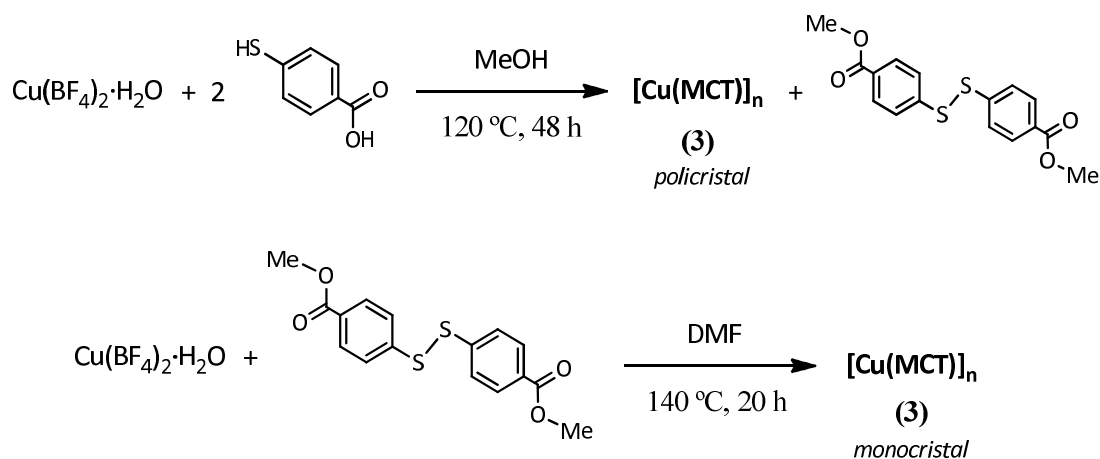
Cuando las reacciones se llevaron a cabo empleando alcoholes como disolvente (MeOH y EtOH), se obtuvieron como precipitados sólidos policristalinos, caracterizados por difracción de rayos X de polvo, FT-IR y análisis elemental como $[\text{Cu(MCT)}]_n$ (**3**) y $[\text{Cu(ECT)}]_n$ (**4**) (MCT= 4-metoxicarbonil-tiofenolato, ECT= 4-etoxicarbonil-tiofenolato), teniendo lugar la formación *in situ* de estos ligandos como consecuencia de la esterificación entre el grupo carboxílico del ligando y el disolvente.

En la tabla 3.2.2 se muestran los resultados de análisis elemental y las frecuencias de vibración del grupo carbonilo (C=O) encontradas para los sólidos obtenidos. Los valores de análisis obtenidos están en concordancia con la formación de las especies propuestas; así mismo, las señales FT-IR del grupo carbonilo son características de grupos éster, situándose a energías mayores que la correspondiente al ácido libre ($\nu_{\text{C=O}} = 1674\text{ cm}^{-1}$).

	%C (cal.)	%H (cal.)	%S (cal.)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})
[Cu(CT)] _n (1)	38.95 (38.79)	2.46 (2.33)	14.48 (14.80)	1682
[Cu(MCT)] _n (3)	41.67 (41.64)	3.16 (3.06)	13.78 (13.89)	1720
[Cu(ECT)] _n (4)	43.63 (44.16)	3.68 (3.70)	13.09 (13.10)	1717

Tabla 3.2.2. Resultados de análisis elemental y frecuencias de vibración $\nu(\text{C=O})$ de los compuestos **1**, **3** y **4**.

En el caso de la reacción con MeOH, la eliminación del disolvente a presión reducida, de la mezcla de reacción filtrada, dio lugar a la obtención de un precipitado blanco, caracterizado por FT-IR, ^1H -RMN y difracción de rayos X en polvo, como bis-*p*-metoxycarbonil-fenil disulfuro (esquema 3.2.2 arriba). Dicho sólido pudo ser recrystalizado en éter etílico y los cristales así obtenidos fueron estudiados por difracción de rayos X de monocristal, obteniendo la estructura cristalina del compuesto. Cuando se llevó a cabo la reacción solvothermal entre el disulfuro y el $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, empleando como disolvente DMF, se aislaron cristales de **3** adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal (esquema 3.2.2 abajo). En este caso, y al igual que en el caso del polímero **1**, la utilización de DMF favorece la obtención de monocristales, si bien es necesario la esterificación del ligando en un paso previo. Lamentablemente, en el caso de la reacción llevada a cabo en EtOH, no fue posible aislar el correspondiente disulfuro esterificado, por lo que la obtención de monocristales de **4** no fue posible siguiendo la misma estrategia.



Esquema 3.2.2. Reacciones llevadas a cabo en la síntesis de **3** como producto mono y policristalino.

Adicionalmente, se ha estudiado el proceso de esterificación del ligando, manteniendo una disolución de ácido 4-mercaptobenzoico en MeOH durante 48 h, a 120 °C. La caracterización del sólido obtenido por FT-IR y difracción de rayos X en polvo permitió comprobar que el ligando no había sufrido ninguna transformación, por lo que es necesaria la presencia del cobre en el medio para que la esterificación tenga lugar. Para confirmar si se requiere Cu(II) o Cu(I), se ha llevado a cabo la reacción a partir de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ en el mismo disolvente, obteniéndose como producto final el polímero sin esterificar **1**.

3.2.3. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL

3.2.3.1. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu(I) CON TIOFENOLATOS *p*-SUSTITUIDOS TIPO $[\text{Cu}(\textit{p}\text{-SPhR})]_n$ (R= H, OH, COOH, **1**, COOMe, **3**)

Las estructuras cristalinas de los polímeros de coordinación $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ han sido descritas con anterioridad, habiendo sido determinadas a partir de los datos de difracción de rayos X del sólido policristalino^{39, 40}. En el caso de los polímeros $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**), el empleo de métodos solvotermales, así como la optimización de las condiciones de síntesis, ha hecho posible la obtención de monocristales, permitiendo la elucidación de su estructura cristalina. Estos representan los primeros ejemplos de polímeros de coordinación tipo $[\text{Cu}(\text{SR})]_n$ cuya estructura cristalina ha sido determinada mediante el análisis de difracción de rayos X de monocristal.

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$

La estructura del polímero de coordinación $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ presenta una unidad asimétrica compuesta por un ligando tiofenolato y un átomo de cobre(I) con geometría de coordinación trigonal plana, que se enlaza a tres átomos de azufre de tres ligandos tiofenolato diferentes. Los átomos de azufre a su vez, actúan como triple puente conectando tres centros metálicos distintos, conformándose anillos de tipo Cu_3S_3 . Cada uno de estos anillos, queda conectado a otros dos, formando una cadena lineal. La unión de dos de estas cadenas, a través de interacciones Cu-S, genera un red de coordinación monodimensional $[\text{Cu-S}]_n$ a lo largo de la dirección [001], quedando los anillos aromáticos del ligando por fuera de la cadena y alineados paralelamente (figura 3.2.2). Las distancias de enlace Cu-S presentan valores de 2.270, 2.298 y 2.303 Å, mientras que la distancia menor entre distintos centros metálicos se da a 2.956 Å. Por otra parte, las distancias entre anillos vecinos (3.012 -3.303 Å) son indicativas de posibles interacciones de tipo apilamiento $\pi\cdots\pi$ entre anillos de la misma cadena³⁹.

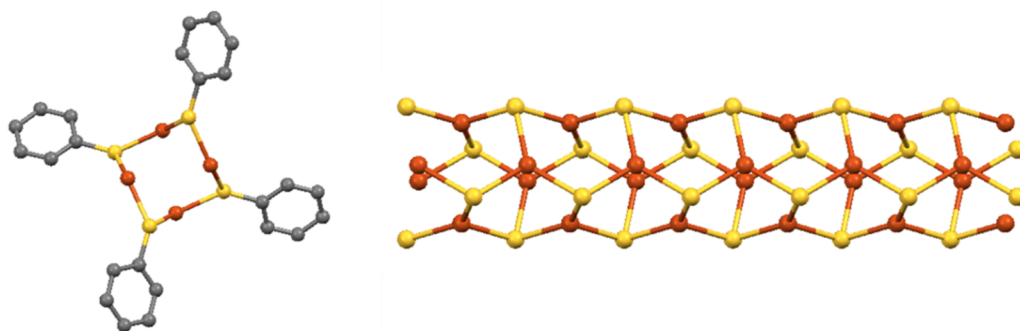


Figura 3.2.2. Vista de la cadena polimérica formada por $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, a lo largo del eje c (izquierda) y representación de la red construida por anillos Cu_3S_3 (derecha).

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$

La estructura del compuesto se basa en la repetición de anillos Cu_3S_3 análogos a los que presenta el compuesto $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, donde cada átomo de cobre presenta una geometría trigonal plana ligeramente distorsionada, coordinándose a tres átomos de azufre, que actúan como ligando triple puente. Sin embargo, en este caso los anillos quedan conectados formando una red polimérica bidimensional, quedando los ligandos ubicados a ambos lados de la lámina (figura 3.2.3). En este compuesto, las distancias de enlace Cu-S muestran valores de 2.252 y 2.253 Å, mientras que la distancia menor entre átomos de cobre es de 3.237 Å. Las distancias de 3.33 Å entre los planos formados por los anillos son indicativas de interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre ligandos. Las láminas formadas tienen un espesor de 13.839 Å, estando separadas por una distancia de 0.619 Å, existiendo entre las mismas interacciones de enlace de hidrógeno con distancias $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ de 2.637 Å⁴⁰.

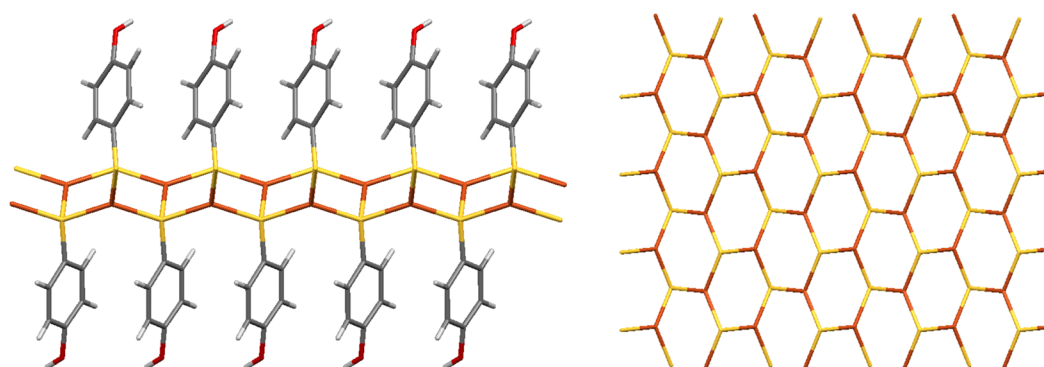


Figura 3.2.3. Vista de la lámina formada por $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, a lo largo del eje b (izquierda) y representación de la red bidimensional constituida por anillos Cu_3S_3 (derecha).

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**)

El análisis de los datos de difracción de rayos X de monocristal revela que **1** consiste en una estructura laminar, formada por un ligando 4-carboxitiofenolato y un átomo de cobre en la unidad asimétrica, que presenta la misma conectividad que $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$. Así, el entorno de coordinación del átomo metálico presenta una geometría trigonal distorsionada, coordinándose a tres átomos de azufre del ligando, con distancias de enlace Cu-S de 2.241, 2.293 y 2.304 Å. Por su parte, los átomos de azufre muestran un modo de coordinación μ_3 , conectando tres átomos de cobre (figura 3.2.4 izquierda). En este caso, la distancia menor entre los centros metálicos es de 2.997 Å.

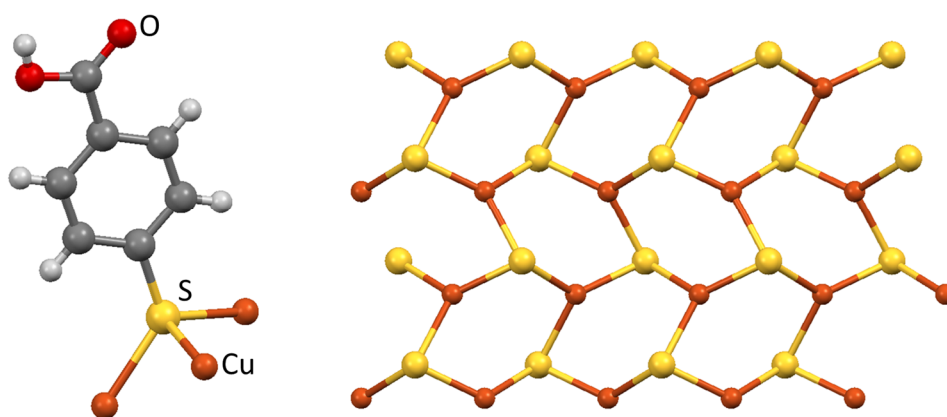


Figura 3.2.4. Vista de la coordinación del ligando 4-carboxitiofenolato (izquierda) y representación de la red bidimensional constituida por anillos Cu_3S_3 (derecha) en el polímero **1**.

De esta forma, se constituye una red polimérica bidimensional formada por hexágonos Cu_3S_3 con conformación tipo bote torcido (figura 3.2.4 derecha), que se extiende paralela al plano (001), situándose los anillos del ligando a ambos lados de cada lámina (figura 3.2.5). Estos anillos están orientados en dos direcciones formando un ángulo de 49.91° . A lo largo de la misma dirección, la distancia entre los anillos orientados presenta un valor superior a 5 Å, por lo que la presencia de interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre ligandos queda descartada. Las láminas formadas tienen un espesor de 16.748 Å, estando separadas entre sí a una distancia de 0.266 Å. La disposición en *para* de los grupos COOH sitúa a estos en la parte más externa de los lados de cada lámina, permitiendo la presencia de interacciones de enlace de H de tipo $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ entre las mismas. Así, cada grupo COOH situado en una lámina interacciona con otro ubicado en la lámina adyacente, con una distancia $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ de 2.637 Å (figura 3.2.6).

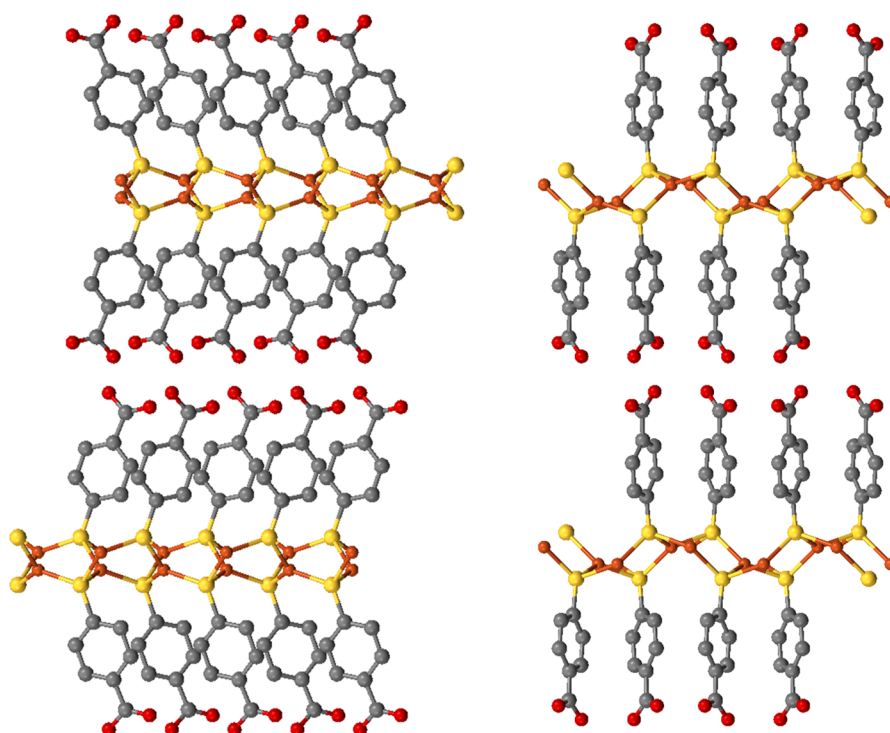


Figura 3.2.5. Vista del apilamiento de las láminas del compuesto **1** a lo largo del eje *a* (izquierda) y *b* (derecha).

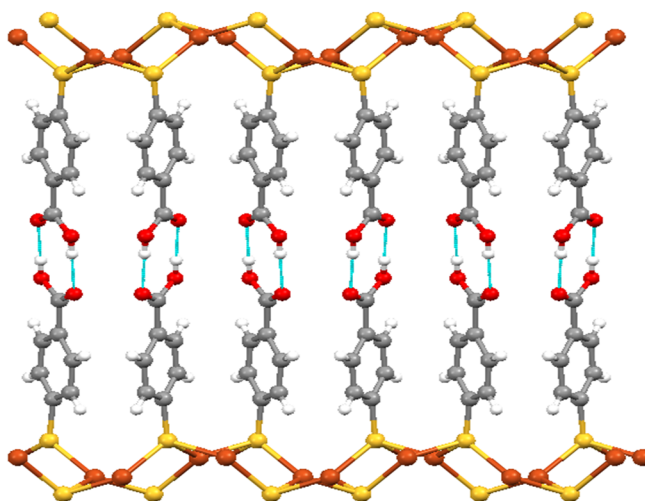


Figura 3.2.6. Representación de las interacciones de enlace de H de tipo O-H...O entre las láminas formadas por el compuesto **1**.

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**)

El estudio por difracción de rayos X de monocristal ha permitido la obtención de la estructura del polímero **3**, que presenta una unidad asimétrica compuesta por un ligando 4-metoxycarbonil-tiofenolato y un átomo de cobre. Este compuesto posee una estructura polimérica bidimensional, análoga a la encontrada en los polímeros $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$, presentando todos estos compuestos la misma conectividad basada en anillos Cu_3S_3 . Así, los átomos de azufre presentan un modo de coordinación μ_3 , conectando tres átomos de cobre, estando cada centro metálico coordinado a tres ligandos (figura 3.2.7). El entorno de coordinación del átomo metálico presenta una geometría trigonal distorsionada, con distancias de enlace Cu-S de 2.239, 2.254 y 2.274 Å, mientras que la distancia menor entre distintos átomos de cobre es de 3.305 Å.

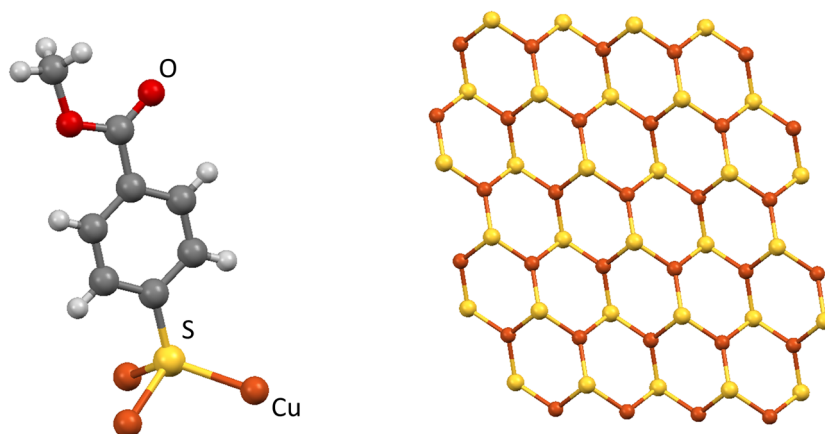


Figura 3.2.7. Modo de coordinación μ_3 del ligando 4-metoxycarbonil-tiofenolato (izquierda) y vista de la red bidimensional formada por anillos Cu_3S_3 (derecha) paralela al plano (010) en el polímero **3**.

La red de coordinación bidimensional formada mediante los anillos Cu_3S_3 , que presentan una conformación tipo media silla, crece paralela al plano (010) quedando los ligandos ubicados a ambos lados de cada lámina. Los anillos aromáticos de los ligandos quedan orientados en paralelo, con una distancia entre los respectivos centroides de 3.960 Å, por lo que pueden descartarse posibles interacciones de tipo apilamiento $\pi\cdots\pi$ entre dichos anillos. Estas láminas quedan apiladas a lo largo de la dirección cristalográfica [010] presentando estas un espesor de 17.470 Å, con una distancia entre ellas de 1.556 Å (figura 3.2.8). En este caso, y a diferencia de los polímeros $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, la ausencia de grupos dadores en el grupo éster impide que se establezcan interacciones de enlace de hidrógeno entre láminas adyacentes.

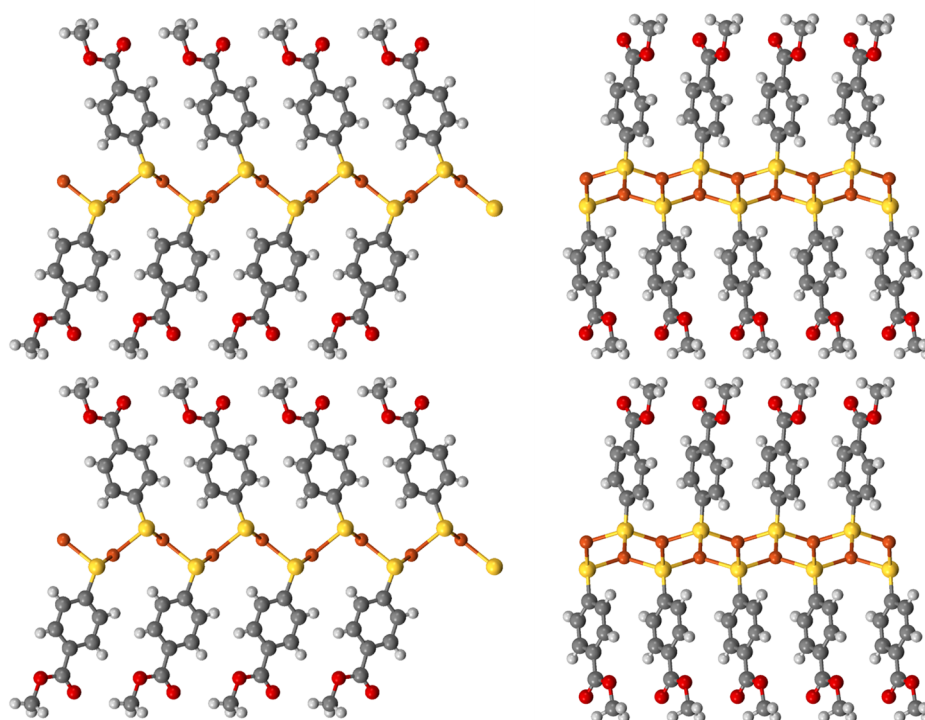


Figura 3.2.8. Vista del apilamiento de las láminas del compuesto **3** a lo largo del eje *a* (izquierda) y *c* (derecha).

La estructura bidimensional de los polímeros $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) basada en anillos Cu_3S_3 , es análoga a la del polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, presentando el mismo tipo de subred $[\text{CuS}]_n$. Sin embargo, la presencia de ligandos con diferentes grupos funcionales en posición *para* hace que estos anillos puedan adoptar una conformación diferente, presentando estos en el polímero $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) una conformación tipo bote torcido, mientras que en los polímeros $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**), la conformación es de tipo media silla (figura 3.2.9).

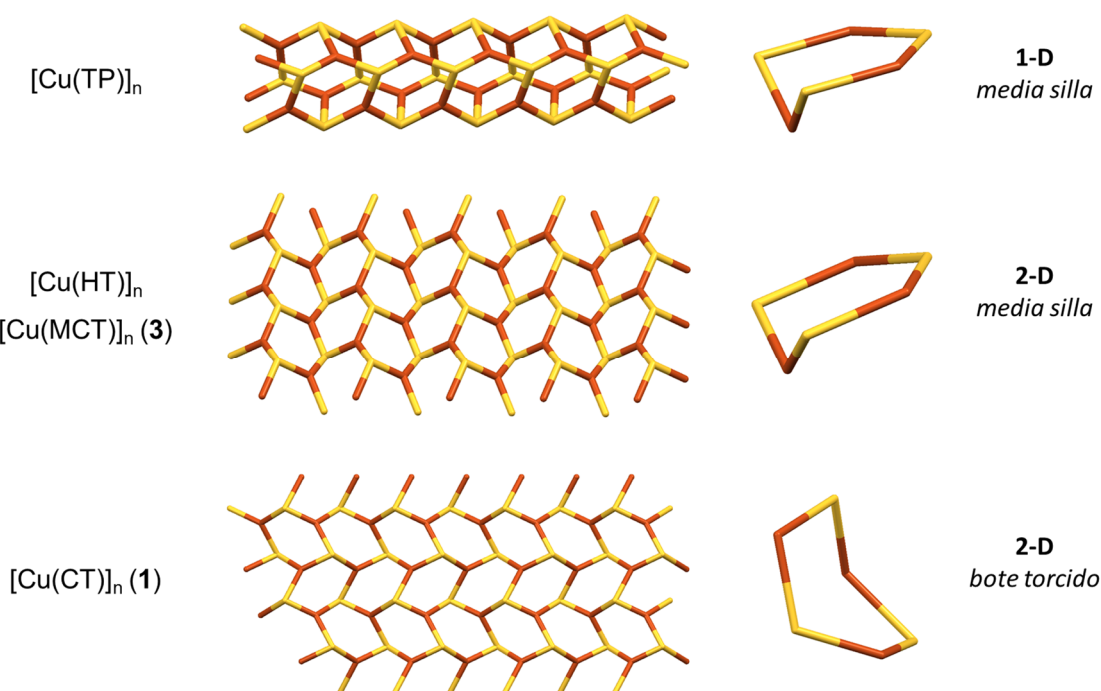


Figura 3.2.9. Vista de las subredes $[\text{CuS}]_n$ presentes en los polímeros $[\text{Cu(TP)}]_n$, $[\text{Cu(HT)}]_n$, $[\text{Cu(CT)}]_n$ (1) y $[\text{Cu(MCT)}]_n$ (3), y representación de las diferentes conformaciones de los anillos Cu_3S_3 .

Además, las interacciones entre los ligandos, tanto intramoleculares como intermoleculares se ven modificadas. En el caso del compuesto $[\text{Cu(HT)}]_n$, la distancia entre anillos indica una interacción de apilamiento $\pi \cdots \pi$ entre los mismos, no estando presentes estas interacciones en 1 y 3. Por otra parte, la presencia de un par dador y aceptor en los grupos hidroxilo, $[\text{Cu(HT)}]_n$, y carboxilato, $[\text{Cu(CT)}]_n$ (1), permite que se establezcan interacciones de enlace de hidrógeno entre láminas, mientras que en el caso del polímero $[\text{Cu(MCT)}]_n$ (3) la ausencia de un grupo dador hace que entre las láminas solo puedan establecerse interacciones más débiles de tipo van der Waals.

3.2.3.2. POLÍMERO DE COORDINACIÓN DE Cu(II) CON 4,4'-DITIOBISBENZOATO

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{4,4'}\text{-DTBA})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

La estructura cristalina del compuesto está basada en unidades dimetálicas tipo *paddlewheel* (rueda de paletas) conectadas a través del ligando 4,4'-ditiobisbenzoato (4,4'-DTB) formando cadenas poliméricas monodimensionales (figura 3.2.10). En la construcción de cada una de estas entidades dimetálicas participan cuatro ligandos carboxilato que actúan como puente entre los átomos metálicos, quedando las posiciones axiales ocupadas por dos moléculas de DMF.

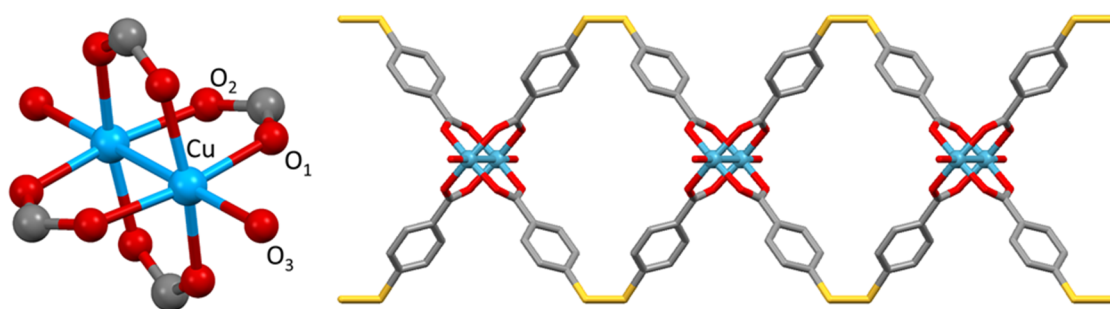


Figura 3.2.10. Representación de la unidad dimetálica tipo *paddlewheel* presente en el polímero **2** (izquierda) y vista de una de las cadenas monodimensionales formadas mediante la unión de estas a través de los ligandos (4,4'-DTB).

Las distancias de enlace entre los átomos de cobre y los átomos de oxígeno del grupo carboxilato son de 1.971 y 1.967 Å, respectivamente, mientras que la distancia Cu-O con el átomo de oxígeno de la DMF tiene un valor de 2.138 Å. Los átomos de cobre son cristalográficamente equivalentes y se sitúan a una distancia de 2.658 Å. El entorno de coordinación de cada átomo de cobre es octaédrico, ligeramente distorsionado, con ángulos de entre 81.71 y 99.46°. Las moléculas de DMF coordinadas presentan desorden, manteniéndose el átomo de oxígeno en una posición fija, ocupando el resto de la molécula dos posiciones diferentes. El ligando 4,4'-DTB presenta una distancia de enlace S-S de 2.031 Å, con un ángulo C-S-S de 105.69° y un ángulo de torsión C-S-S-C de 72.70°, estando estos valores dentro del rango observado en distintos disulfuros⁶⁰. Al producirse el empaquetamiento cristalino en el polímero **2** se generan huecos que son ocupados por moléculas de agua (figura 3.2.11)

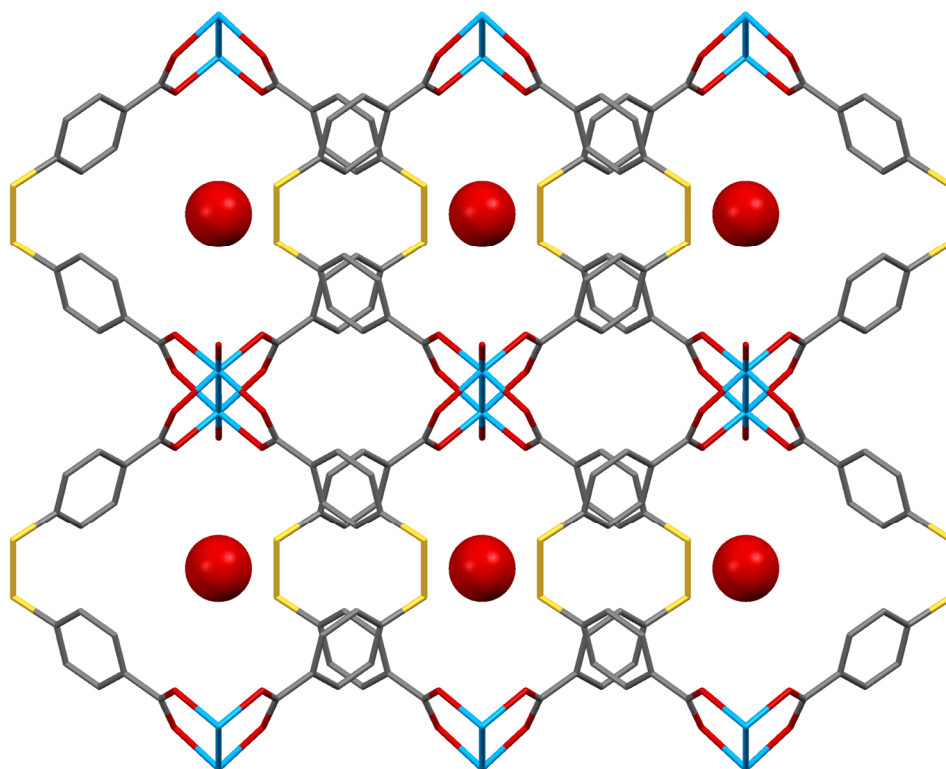


Figura 3.2.11. Vista de la ocupación de las cavidades presentes en la estructura cristalina del polímero **2** por moléculas de agua, habiéndose resaltado los átomos de oxígeno.

3.2.4. ANÁLISIS TÉRMICO

Se ha estudiado la estabilidad térmica de los polímeros $[\text{Cu}(p\text{-SPhCOOR})]_n$ ($R = \text{H}$ (**1**); Me (**3**); Et (**4**)) mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), llevando a cabo todas las medidas bajo atmósfera de nitrógeno (figuras 3.2.12 y 3.2.13). Los resultados muestran temperaturas de descomposición de entre 280 y 400 °C, encontrando una disminución de la estabilidad térmica al aumentar el número de carbonos del sustituyente: $\text{H} > \text{Me} > \text{Et}$.

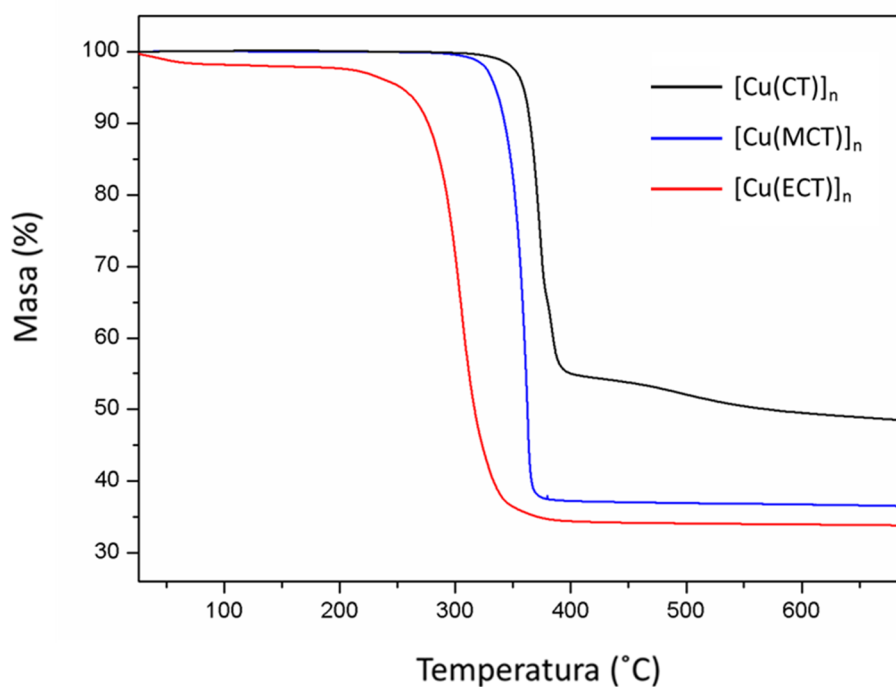


Figura 3.2.12. Termogramas de los compuestos $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**) bajo atmósfera de nitrógeno.

En las curvas DSC se observan picos exotérmicos, que coinciden con las temperaturas donde se dan pérdidas en masa en los respectivos termogramas. Dichas pérdidas, de entre el 60-70%, podrían relacionarse con la descomposición del ligando tiolato y la subsiguiente formación de sulfuros metálicos. Este tipo de transformaciones ya ha sido planteado en el caso de los polímeros de coordinación homolépticos de cobre(I) previamente estudiados³⁹, observándose la descomposición de los mismos a temperaturas de entre 250 y 350 °C.

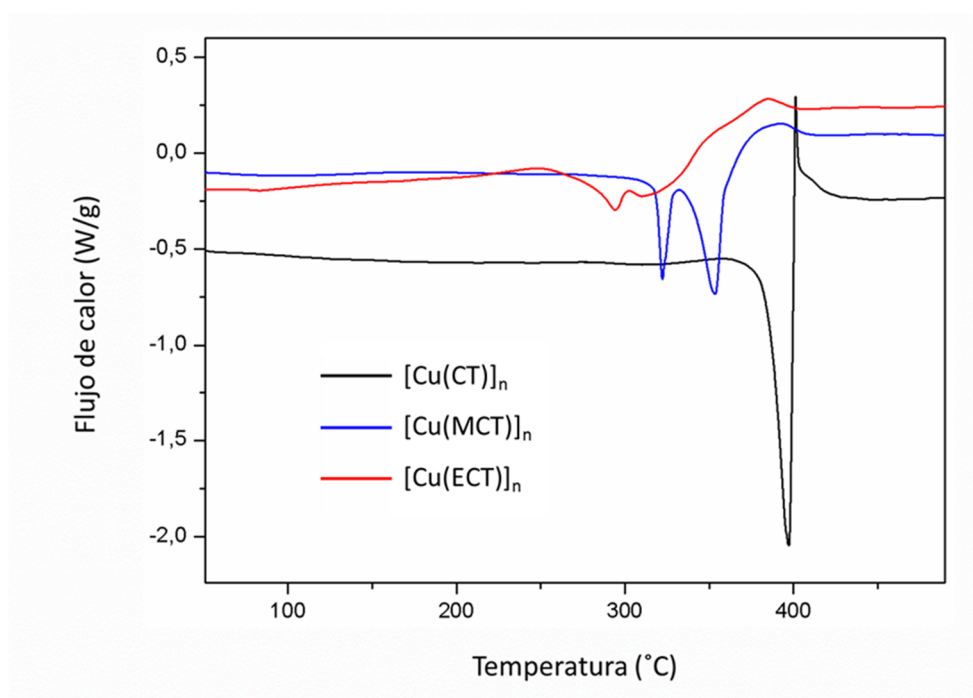


Figura 3.2.13. Curvas DSC de los compuestos [Cu(CT)]_n (**1**), [Cu(MCT)]_n (**3**) y [Cu(ECT)]_n (**4**) bajo atmosfera de nitrógeno.

3.2.5. PROPIEDADES FÍSICAS

3.2.5.1. Propiedades eléctricas

PCs DE Cu(I): [Cu(*p*-SPhR)]_n (R = H, OH, COOH, **1**, COOMe, **3**, COOEt, **4**)

Se ha determinado la conductividad eléctrica de los polímeros [Cu(TP)]_n, [Cu(HT)]_n, [Cu(CT)]_n (**1**), [Cu(MCT)]_n (**3**) y [Cu(ECT)]_n (**4**) utilizando pastillas prensadas de los sólidos policristalinos, y empleando el método de dos contactos. Los valores de conductividad obtenidos a partir de las gráficas I/V, de $4 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-9}$, $2 \cdot 10^{-8}$ y $2 \cdot 10^{-8}$ S·cm⁻¹ respectivamente, sugieren un comportamiento semiconductor en todos los casos (figura 3.2.14).

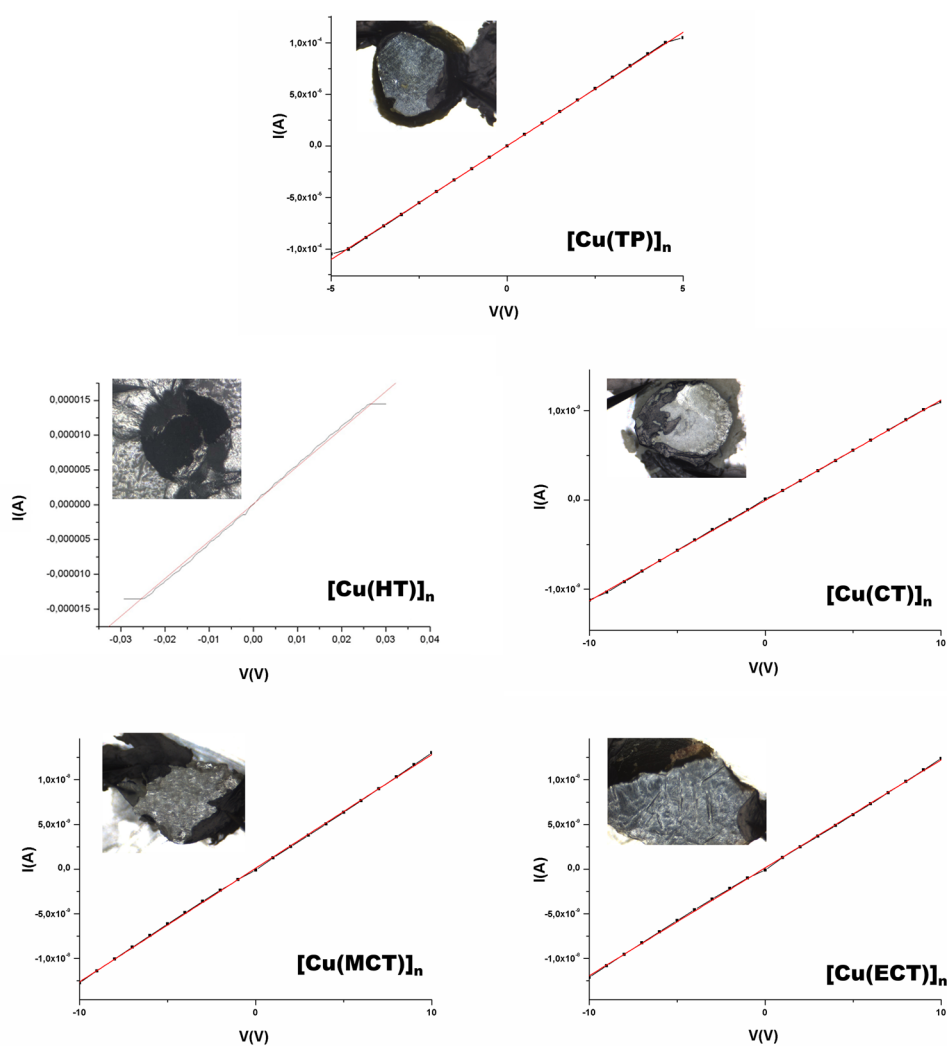


Figura 3.2.14. Gráficas I-V de los compuestos [Cu(TP)]_n, [Cu(HT)]_n, [Cu(CT)]_n (**1**), [Cu(MCT)]_n (**3**) y [Cu(MCT)]_n (**4**). Insertadas, imágenes de las pastillas empleadas en las medidas.

Los resultados obtenidos reflejan una disparidad en los valores de conductividad eléctrica para esta familia de compuestos. Así, mientras que los polímeros $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ presentan valores más altos de conductividad, $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente, los polímeros $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**) muestran una conductividad eléctrica mucho menor, con conductividades de entre $1 \cdot 10^{-9}$ y $2 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Esta diferencia resulta llamativa si se tiene en cuenta la similitud entre las estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**). Como ya se ha comentado, estos presentan un entorno de coordinación donde los átomos de Cu(I) quedan coordinados a tres átomos de azufre de tres ligandos tiolato distintos, presentando una geometría trigonal plana distorsionada, que da lugar a la formación de anillos hexagonales Cu_3S_3 , que se conectan formando una red polimérica.

	d Cu-S media (Å)	d Cu-Cu media (Å)	d Cu-plano SSS (Å)	$\sigma(\text{S/cm})$
$[\text{Cu}(\text{HT})]_n$	2.252	3.563	0.009	$3 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Cu}(\text{TP})]_n$	2.290	3.407	0.031	$4 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$	2.256	3.358	0.045	$2 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{CT})]_n$	2.279	3.469	0.047	$1 \cdot 10^{-9}$

Tabla 3.2.3. Valores medios de las distancias de enlace Cu-S, distancias Cu-Cu y distancias entre los átomos de cobre y el plano formado por los átomos de azufre a los que se coordina, junto con los valores de conductividad eléctrica en pastilla, obtenidos en los polímeros $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$.

Con la idea de relacionar los valores de conductividad encontrados con la estructura de los compuestos, en la tabla 3.2.3 se han recogido los valores de diferentes parámetros estructurales. Teniendo en cuenta estos datos, los valores de las distancias Cu-Cu y Cu-S no parecen guardar una relación directa con la conductividad. Por su parte, el incremento de la distancia entre los centros metálicos y el plano formado por los átomos de S a los que se coordinan, muestra una variación en el orden $[\text{Cu}(\text{CT})]_n > [\text{Cu}(\text{MCT})]_n > [\text{Cu}(\text{TP})]_n > [\text{Cu}(\text{HT})]_n$, similar a la observada en los valores de la conductividad. Este aumento de la distancia entre el átomo de cobre al plano SSS, implica una mayor desviación de la planaridad, dando lugar a un solapamiento orbital

menos efectivo, lo que podría explicar la disminución de la conductividad eléctrica observada.

Por otra parte, cabe destacar que la conductividad eléctrica estimada para el polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ ($3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), obtenida en pastilla y empleando el método de dos contactos, es significativamente menor que el valor previamente publicado⁴⁰ de 120 S/cm. Además, los autores describen este compuesto como conductor metálico tras estudiar el comportamiento eléctrico de un transistor de efecto de campo (FET) preparado con dicho polímero. Debido a la divergencia entre los resultados obtenidos y los publicados anteriormente, decidimos llevar a cabo medidas de la conductividad eléctrica de pastillas, utilizando el método de cuatro contactos, siguiendo un procedimiento análogo al descrito⁴⁰, así como evaluar el efecto de la temperatura en dichas medidas, con el fin de profundizar en el estudio del comportamiento eléctrico del polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$.

En la figura 3.2.15 se muestran los resultados de estas medidas, pudiéndose comprobar como la resistividad del compuesto disminuye con el aumento de la temperatura, observando un incremento cuando la temperatura desciende, ajustándose por tanto a un comportamiento semiconductor. Por otra parte, mediante el método de cuatro contactos, se obtuvo un valor de la conductividad a 300 K de $4 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, un orden de magnitud mayor que el calculado con dos contactos ($\sigma = 3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

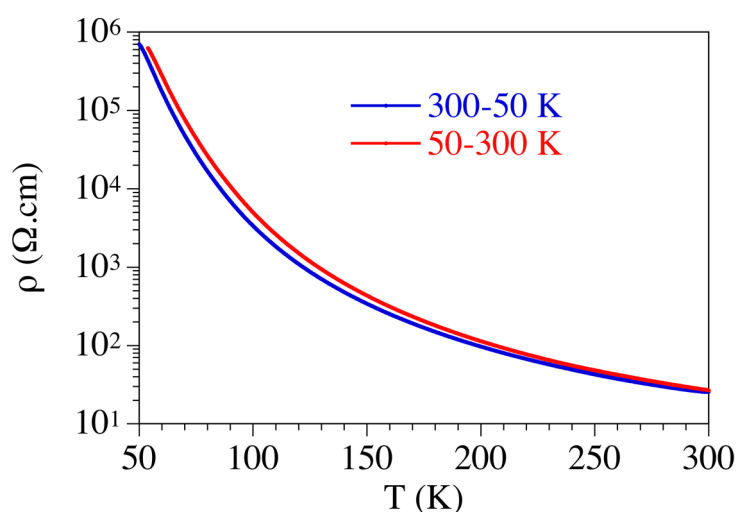


Figura 3.2.15. Curvas ρ vs. T para el polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ en pastilla, empleando cuatro contactos, al enfriar (azul) y calentar (rojo).

Estos datos siguen estando en discrepancia con los resultados publicados⁴⁰, ya que si bien el polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ muestra una conductividad elevada a 300 K, dicha conductividad es varios ordenes de magnitud menor que la propuesta con anterioridad, estando en un rango de valores propio de semiconductores ($10^{-10} < \sigma < 10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Además, la disminución de la resistividad eléctrica de este compuesto con el incremento de la temperatura sustenta su naturaleza semiconductor. Cabe reseñar que los sólidos utilizados en estos experimentos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X en polvo y análisis elemental, comprobando la pureza de los mismos

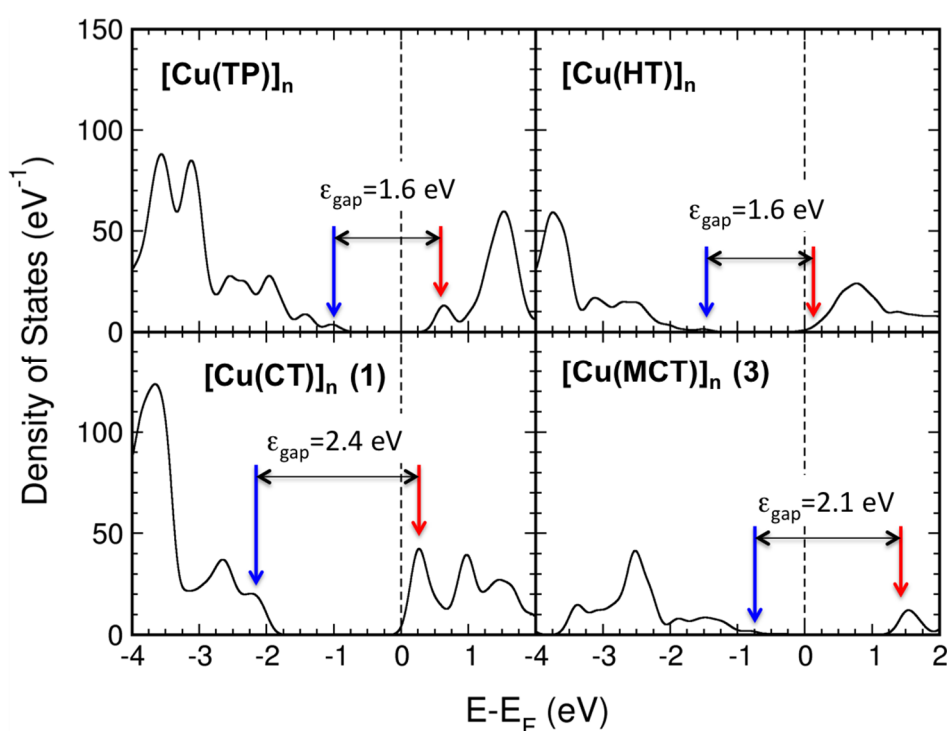


Figura 3.2.16. Densidad de estados electrónicos para los compuestos $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (1) y $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (3) como función de la energía, referido al nivel de Fermi.

Por otra parte y puesto que los valores de la conductividad eléctrica obtenidos para esta familia de compuestos muestran una clara disparidad, y teniendo en cuenta la similitud estructural que estos presentan, se ha realizado un estudio teórico mediante el empleo de la teoría del funcional de densidad (DFT), con el objetivo de avanzar en la comprensión de las propiedades eléctricas de estos sistemas.

La estructura electrónica calculada para los compuestos, así como los valores del gap se muestran en la figura 3.2.16. A partir de estos datos, es posible una justificación del comportamiento eléctrico observado experimentalmente.

Así, los compuestos $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ presentan un gap menor (1.6 eV), siendo estos los compuestos que exhiben una conductividad mayor ($4 \cdot 10^{-4}$ y $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente). En el caso del polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, el nivel de Fermi se encuentra solapado con la banda de conducción (semiconductor tipo n), estando más favorecida la promoción de portadores a la banda de conducción, que en el caso del polímero $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ donde el nivel de Fermi se encuentra más alejado de la banda de conducción. Por otra parte, los cálculos DFT están en consonancia con un comportamiento semiconductor para el compuesto $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$.

En lo que respecta a los polímeros $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**), la menor conductividad observada, $1 \cdot 10^{-9}$ y $2 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, puede justificarse debido al elevado valor del gap que estos presentan, 2.4 y 2.1 eV respectivamente, estando muy dificultada la promoción de portadores desde la banda de valencia a la banda de conducción.

PC DE Cu(II) $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-DTBA})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2)

La conductividad eléctrica del polímero $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-DTBA})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) ha sido determinada utilizando cristales del compuesto mediante el método de dos contactos. A partir de las gráficas I/V (figura 3.2.17) se ha obtenido un valor de conductividad eléctrica de $3\cdot 10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

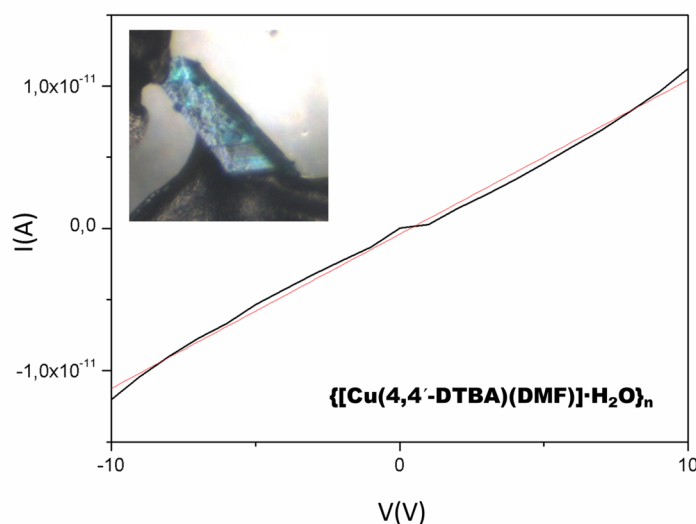


Figura 3.2.17. Gráfica I-V del compuesto $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-DTBA})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2). Insertada, imagen de un cristal empleado en las medidas.

La baja conductividad mostrada por este compuesto puede justificarse atendiendo a su estructura cristalina, basada en unidades dimetálicas conectadas a través del ligando 4,4'-ditiobisbenzoato. Si bien la distancia entre los átomos de Cu(II) que conforman estas unidades ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2.658 \text{ \AA}$), es menor que la suma de radios de van der Waals, la unión de estas unidades a través de las moléculas de 4,4'-ditiobisbenzoato, da lugar a que dichas unidades queden situadas a distancias muy elevadas, lo que resulta desfavorable desde el punto de vista de la conductividad eléctrica.

3.2.5.2. Propiedades ópticas

Las propiedades luminiscentes de los complejos de Cu(I) con ligandos tiolato son conocidas desde hace décadas^{30, 43, 61}, habiéndose investigado fundamentalmente compuestos polinucleares o clústers, formados por entre 2 y 6 átomos de cobre, presentando frecuentemente ligandos fosfinas en su estructura⁶². El estudio de estos sistemas, soportado por cálculos teóricos DFT, ha permitido asignar sus emisiones a transiciones desde un estado triplete, mezcla de transiciones de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) y de transiciones centradas en el metal o clúster ($d \rightarrow s$)^{63, 64}, observándose un desplazamiento hacia emisiones de menor energía cuando las distancias Cu...Cu son menores¹⁶. Los valores del tiempo de vida media observados en estos sistemas ($\tau_{em} > 1 \mu s$) confirman que la emisión tiene lugar desde un estado triplete⁶².

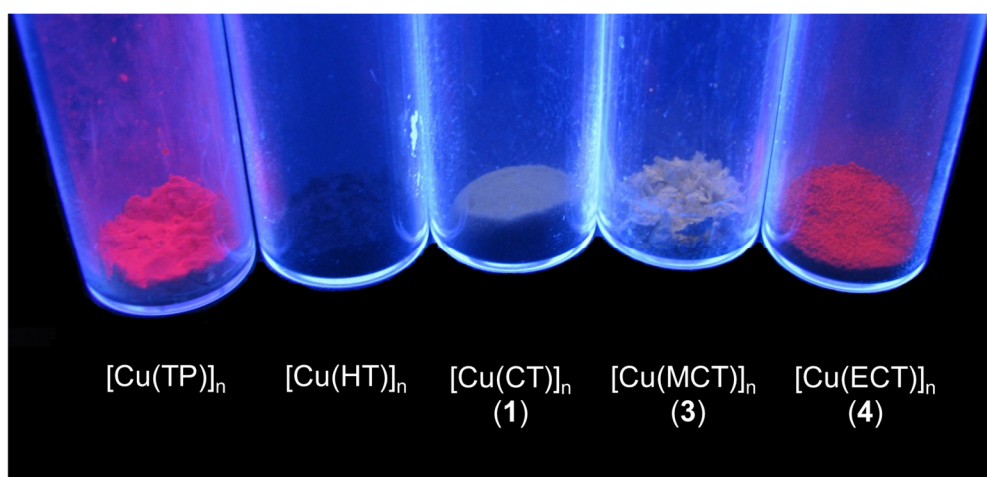


Figura 3.2.18. Fotografías de los polímeros $[Cu(TP)]_n$, $[Cu(HT)]_n$, $[Cu(CT)]_n$ (1), $[Cu(MCT)]_n$ (3) y $[Cu(ECT)]_n$ (4), al ser irradiados con una lámpara UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) a temperatura ambiente.

Dadas las propiedades luminiscentes mostradas por estos sistemas, y puesto que estas no se han investigado en sistemas poliméricos del tipo $[Cu(SR)]_n$, se han estudiado las propiedades luminiscentes de los polímeros de coordinación $[Cu(TP)]_n$, $[Cu(HT)]_n$, $[Cu(CT)]_n$ (1), $[Cu(MCT)]_n$ (3) y $[Cu(ECT)]_n$ (4), registrando sus espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente, junto con la de los ligandos, empleando una longitud de onda de excitación de 359 nm (figuras 3.2.19-22). En el caso de los polímeros 3 y 4, puesto que no se han aislado los ligandos libres, no se presentan sus espectros.

El polímero $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ muestra emisión roja, apreciable a simple vista, al ser excitado con una lámpara UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) a temperatura ambiente (figura 3.2.18). El espectro obtenido presenta doble emisión, observándose en la zona de baja energía una banda ancha muy intensa ($\lambda_{\text{máx}} = 642 \text{ nm}$) y máximos de muy baja intensidad (417, 470 y 495 nm) en la zona de alta energía. La emisión azul coincide con la del ligando libre tiofenol, que presenta máximos de emisión a 416 y 469 nm.

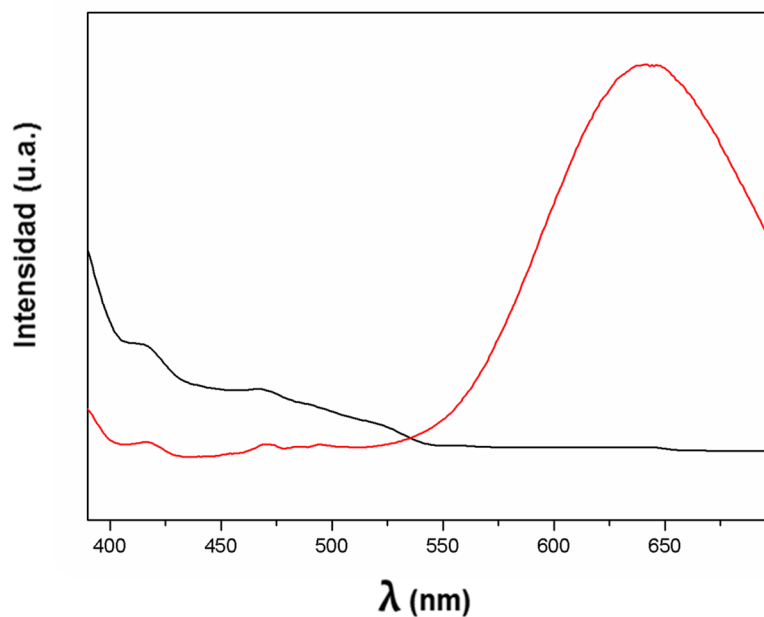


Figura 3.2.19. Espectros de emisión en estado sólido del polímero $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ (rojo) y del ligando libre tiofenol (negro) a temperatura ambiente. $\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$.

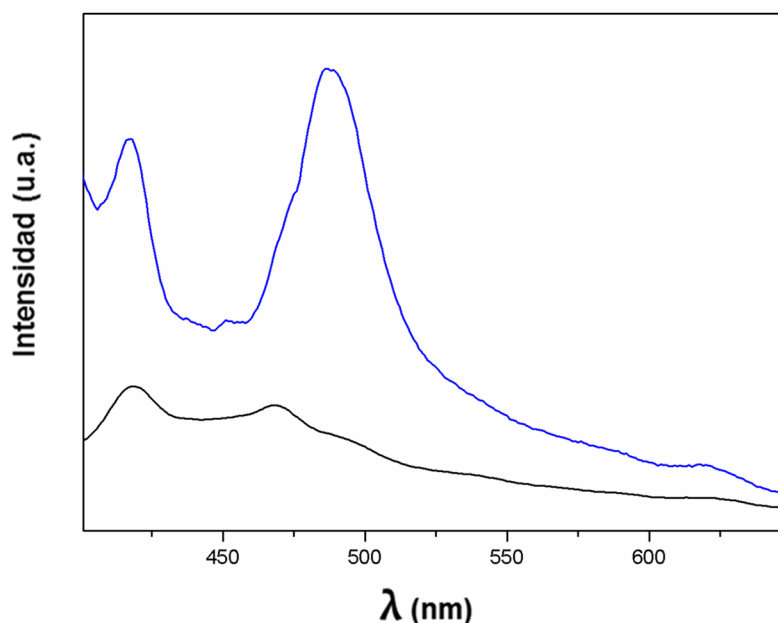


Figura 3.2.20. Espectros de emisión en estado sólido del polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ (azul) y del ligando libre 4-mercaptofenol (negro) a temperatura ambiente. $\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$.

El polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ no presenta emisión a simple vista al ser irradiado con luz UV (figura 3.2.18). Su espectro muestra bandas de emisión en la zona de alta energía con dos bandas centradas en 419 y 489 nm, coincidiendo con la zona de emisión del ligando libre, 4-mercaptofenol, con máximos de emisión a 420 y 469 nm. Además, ambos compuestos, muestran emisión de alta energía con una banda de muy baja intensidad a 620 nm.

Por su parte, el polímero $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) presenta emisión en una amplia región del espectro visible, con máximos a 418, 469, 489 y 526 nm. Por su parte, el ácido 4-mercaptobenzoico libre muestra una intensa emisión en la zona de alta energía, con una banda ancha centrada en 411 nm.

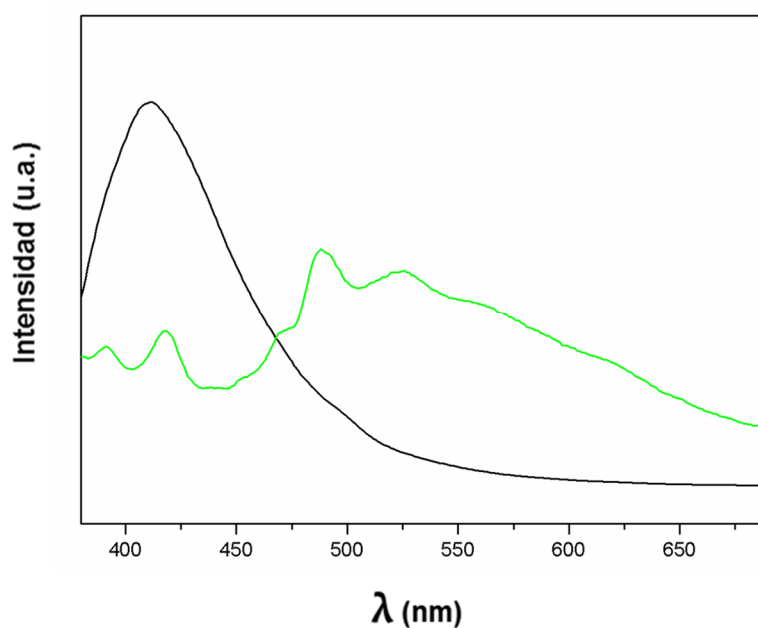


Figura 3.2.21. Espectros de emisión en estado sólido del polímero $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) (verde) y del ligando libre 4-mercaptofenol (negro) a temperatura ambiente. $\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$.

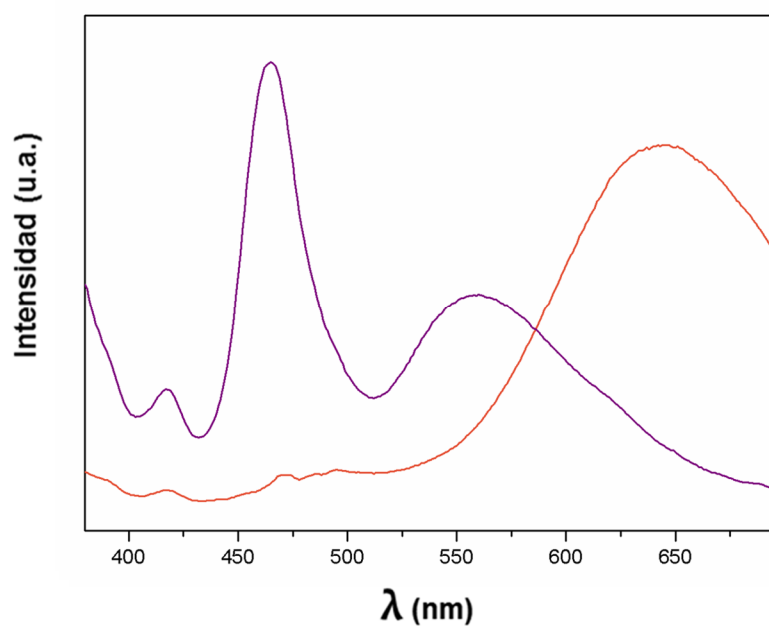


Figura 3.2.22. Espectros de emisión en estado sólido de los polímeros $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) (morado) y $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**) (naranja) a temperatura ambiente. $\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$.

Los polímeros **3** y **4** presentan emisión amarilla y roja respectivamente, apreciable a simple vista, al ser irradiados con luz UV (figura 3.2.18). Sus correspondientes espectros de emisión se muestran en la figura 3.2.22. El compuesto **3** muestra tres bandas de emisión bien definidas con máximos a 417, 465 y 560 nm, mientras que el compuesto **4** presenta emisión de baja intensidad en la región de alta energía con máximos a 417, 470 y 495 nm y una banda intensa en la zona de baja energía, con un máximo de emisión a 645 nm, siendo análogo al espectro de emisión de $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$.

Los espectros de los compuestos $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**) se recogen de manera conjunta en la figura 3.2.23, así como los respectivos valores de los máximos de emisión (tabla 3.2.4).

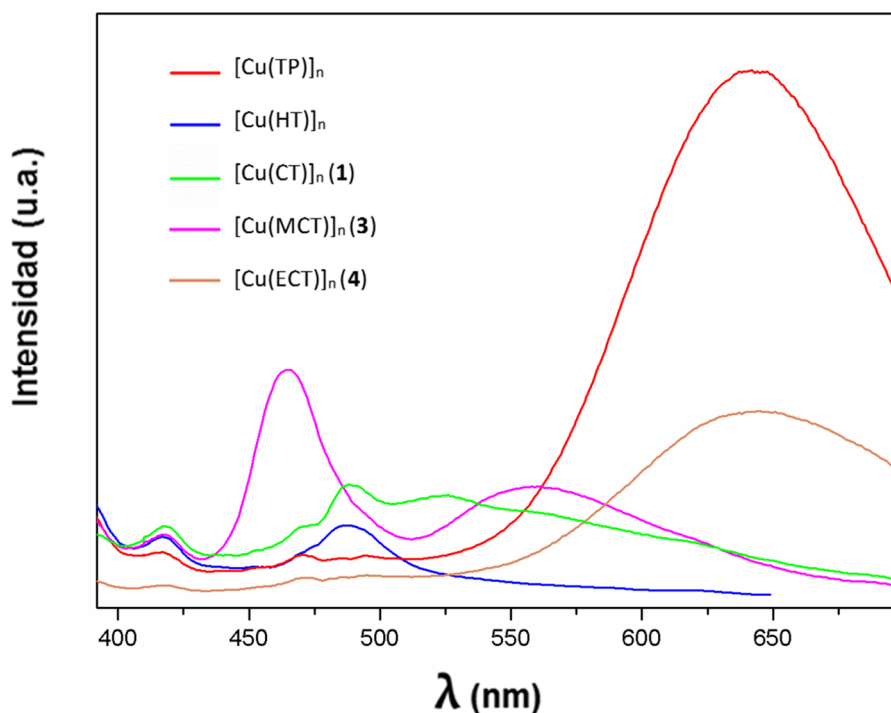


Figura 3.2.23. Espectros de emisión en estado sólido de los compuestos $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ (rojo), $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ (azul), $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) (verde), $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) (rosa) y $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**) (naranja). $\lambda_{\text{exc}} = 359$ nm.

	λ_{em} (nm)			
[Cu(TP)] _n	417	470	495	642
[Cu(HT)] _n	419		489	
[Cu(CT)] _n (1)	418	469	489	526
[Cu(MCT)] _n (3)	417	465		560
[Cu(ECT)] _n (4)	417	470	495	645

Tabla 3.2.4. Valores de los máximos de emisión en estado sólido (λ_{em}) de [Cu(TP)]_n, [Cu(HT)]_n, [Cu(CT)]_n (**1**), [Cu(MCT)]_n (**3**) y [Cu(ECT)]_n (**4**) a temperatura ambiente. λ_{exc} = 359 nm.

En general el comportamiento fotoluminiscente de esta familia de compuestos es variado, encontrando diferencias significativas en cuanto a la intensidad y región del espectro donde estos emiten. En todos ellos se observa emisión de alta energía, con máximos entre 400 y 500 nm, siendo posible asignar dicha emisión a transiciones propias de los ligandos tiofenolato ($\pi \rightarrow \pi^*$), debido a la similitud entre los espectros de los polímeros en esa zona y los respectivos tiofenoles libres. Por otra parte, tomando como referencia los estudios publicados anteriormente para otros tiolatos de cobre(I) ⁶³, ⁶⁴, es posible asignar la emisión de baja energía de estos polímeros de coordinación a un estado excitado $^3\{TCLM/CM\}$, con contribuciones de transiciones de transferencia de carga ligando-metal junto con transiciones centradas en el metal ($d^{10} \rightarrow d^9s^1$). No obstante, estas asignaciones son tentativas, por lo que pensamos realizar futuros estudios (cálculos DFT, efecto de la temperatura, determinación del rendimiento cuántico) que permitan comprender el efecto de factores como la estructura y la naturaleza del grupo sustituyente sobre las propiedades ópticas de este sistema.

3.3. REACCIONES ENTRE CuX (X= Cl, Br, I) Y TIOFENOLES *p*-SUSTITUIDOS (*p*-HSPhR, R= H, OH)

3.3.1. INTRODUCCIÓN

Como ya se ha mencionado en el capítulo 2, los agregados de tipo Cu(I)-haluro constituyen una familia ampliamente utilizada dentro de la química de coordinación y la ingeniería cristalina⁶⁵. Esta clase de compuestos presenta una enorme versatilidad estructural, dando lugar a un gran número de topologías con diferente dimensionalidad⁶⁵⁻⁶⁷. Además, el uso de Cu(I), con configuración electrónica d^{10} , y en particular de agregados Cu(I)-haluro, resulta muy ventajosa en términos de propiedades ópticas, encontrándose en la literatura un gran número de ejemplos donde la presencia de estos agregados confiere a los compuestos interesantes propiedades luminiscentes^{62, 68-75}. De todos ellos, el más ampliamente estudiado ha sido el compuesto $Cu_4I_4py_4$, con una estructura tipo cubano, mostrando emisión de baja energía a temperatura ambiente y emisión de alta energía cuando se enfría con nitrógeno líquido, siendo el primer ejemplo de compuesto termocrómico basado en agregados de este tipo⁷⁶⁻⁷⁸. Este descubrimiento ha motivado la síntesis y estudio de las propiedades fotoluminiscentes de nuevos compuestos construidos a partir de entidades Cu(I)-haluro, siendo de gran interés aquellos sistemas capaces de mostrar propiedades luminiscente de tipo estímulo-respuesta. Los sistemas de este tipo, son capaces de responder a estímulos como la presencia de gases, la acción mecánica, o la temperatura, presentando *vapocromismo*⁷⁹⁻⁸², *mecanocromismo*⁸³⁻⁸⁶ o *termocromismo*⁸⁷⁻⁸⁹ respectivamente, pudiendo darse varios fenómenos de forma simultánea⁹⁰⁻⁹². En particular, la obtención de materiales luminiscentes termocrómicos con posibles aplicaciones tecnológicas ha recibido un gran interés en los últimos años, centrando los esfuerzos en la búsqueda de compuestos que presenten entre otras características, una respuesta rápida a la variación de la temperatura, un amplio desplazamiento en las bandas de emisión, estabilidad térmica y una elevada intensidad de emisión que permita la detección a simple vista^{93, 94}.

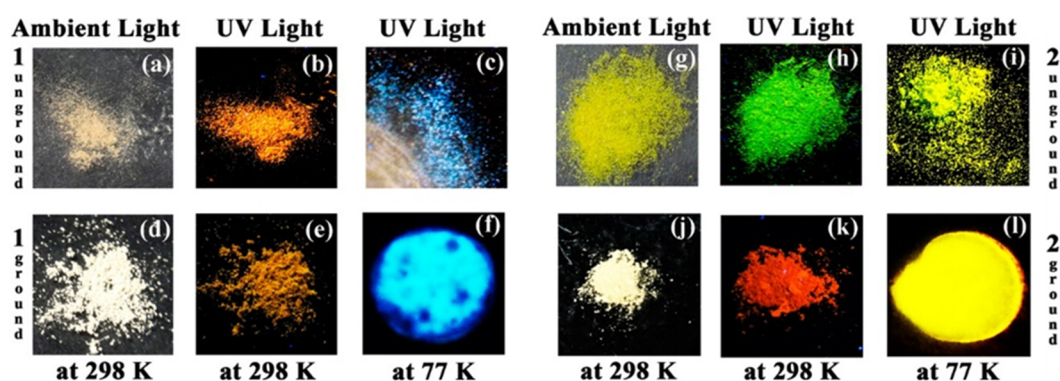


Figura 3.3.1. Emisión en estado sólido, bajo diferentes condiciones, de los PCs basados en entidades Cu_6I_6 , $\{[\text{MeSi}(\text{}^3\text{Py})_3]_6(\text{Cu}_6\text{I}_6)\}_n$ y $\{[\text{MeSi}(\text{}^3\text{Qy})_3]_6(\text{Cu}_6\text{I}_6)\}_n$, siendo $\text{MeSi}(\text{}^3\text{Py})_3$ ($\text{}^3\text{Py}$ = 3-piridil) y $\text{MeSi}(\text{}^3\text{Qy})_3$ ($\text{}^3\text{Qy}$ = 3-quinolil)⁹⁰.

En el contexto de los polímeros de coordinación, la combinación de agregados $\text{Cu}(\text{I})$ -haluro con ligandos orgánicos supone una vía muy atractiva para la obtención de materiales funcionales. Recientemente, se han publicado diversos ejemplos de polímeros de coordinación con propiedades termocrómicas luminiscentes, basados en su mayoría en clústers de tipo Cu_nI_n , que actúan como cromóforos, conectados a través de ligandos orgánicos N-dadores^{79, 89, 90, 95, 96}.

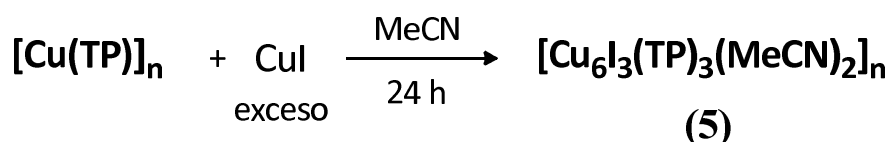
En el apartado anterior se han investigado las propiedades eléctricas y fotoluminiscentes de polímeros de coordinación de $\text{Cu}(\text{I})$ con ligandos ariltiolato. En este apartado, dado el papel clave que puede jugar el haluro tanto desde el punto de vista estructural como en las propiedades, hemos afrontado el estudio de la química supramolecular de coordinación de los haluros de cobre CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) con los ligandos tiofenolato (TP) y 4-hidroxitiofenolato (HT), describiendo la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades físicas indicadas de los polímeros de coordinación obtenidos $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$, (**5**) y $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**; I , **8**).

3.3.2. REACCIONES ENTRE CuX (X= Cl, Br, I) Y TIOFENOL

3.3.2.1. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD

Como primera aproximación, las reacciones entre los haluros de cobre(I) y el tiofenol, se realizaron en condiciones solvotermales (120 °C, 20 h, MeCN), en estequiometría 1:1. Cuando se empleó CuCl se obtuvo el polímero ya conocido [Cu(TP)]_n, con un bajo rendimiento (11%), caracterizado mediante difracción de rayos X en polvo, FT-IR y análisis elemental, mientras que en el caso del CuBr la reacción resultó infructuosa. Por su parte, al emplear CuI se obtuvo un sólido correspondiente al haluro de partida.

Con la idea de encontrar especies con presencia de ambos ligandos, se modificaron las condiciones de reacción, aumentando la temperatura (160 °C) y el tiempo de reacción (72 h), y utilizando un exceso de haluro de cobre (4:1). Bajo estas condiciones, al emplear CuCl y CuBr se obtuvieron disoluciones, encontrando los correspondientes haluros de partida tras la adición de agua destilada. Por otro lado, cuando se utilizó CuI, nuevamente se obtuvo el haluro de partida como precipitado. Sin embargo, en este último caso, por cristalización a 4 °C de la disolución obtenida del reactor se aislaron algunos cristales del compuesto [Cu₆I₃(TP)₃(MeCN)₂]_n, (**5**). Con la intención de mejorar el rendimiento, se llevó a cabo la adición de agua sobre dicha disolución, provocando la precipitación de un sólido caracterizado como el polímero [Cu(TP)]_n.

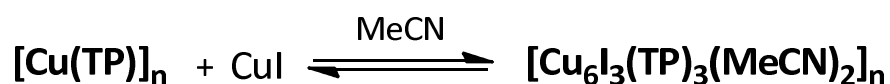


Esquema 3.3.1. Reacción llevada a cabo para la síntesis de **5**.

A la vista de estas observaciones y con el objetivo de encontrar las condiciones de síntesis adecuadas para la obtención del compuesto **5**, de forma controlada y con mejores rendimientos, se llevó a cabo la reacción entre el polímero [Cu(TP)]_n, aislado previamente (apartado 3.2.2.1), y el CuI. Así, sobre una suspensión de [Cu(TP)]_n en acetonitrilo, se añadieron 4 equivalentes de CuI en el mismo disolvente. La agitación durante 24 h de la mezcla, condujo a la obtención de un sólido caracterizado mediante difracción de rayos X en polvo, FT-IR y análisis elemental, como el compuesto **5**

(esquema 3.3.1). De manera análoga, fue posible obtener monocristales del compuesto **5** válidos para su estudio por difracción de rayos X, empleando disoluciones más diluidas (10^{-2} M) y dejando la mezcla 24 h en reposo. El lavado con acetonitrilo del compuesto **5**, de color gris, produjo un cambio de coloración inmediato, obteniéndose un sólido amarillo caracterizado por difracción de rayos X de polvo como el polímero $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$.

Los resultados obtenidos durante el proceso de síntesis de **5** parecen indicar que en disoluciones de acetonitrilo existe un equilibrio entre ambos polímeros de coordinación, $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ y $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$ (**5**) (esquema 3.3.2). De esta forma, un aumento de la concentración de CuI favorece la formación de **5** mientras que al disminuir dicha concentración es el compuesto $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ el más favorecido.



Esquema 3.3.2. Equilibrio existente entre los polímeros $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ y **5** en acetonitrilo en presencia de CuI.

En el caso de los haluros de cloro y bromo, siguiendo la misma aproximación, se llevaron a cabo reacciones a temperatura ambiente a partir del $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ con un exceso del haluro de cobre en acetonitrilo, no observándose reacción.

3.3.2.2. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$ (**5**)

El compuesto **5** presenta una estructura polimérica monodimensional (figura 3.3.2), constituida por una unidad asimétrica compuesta por seis átomos de cobre, tres átomos de iodo, tres ligandos tiofenolato y dos moléculas de acetonitrilo.

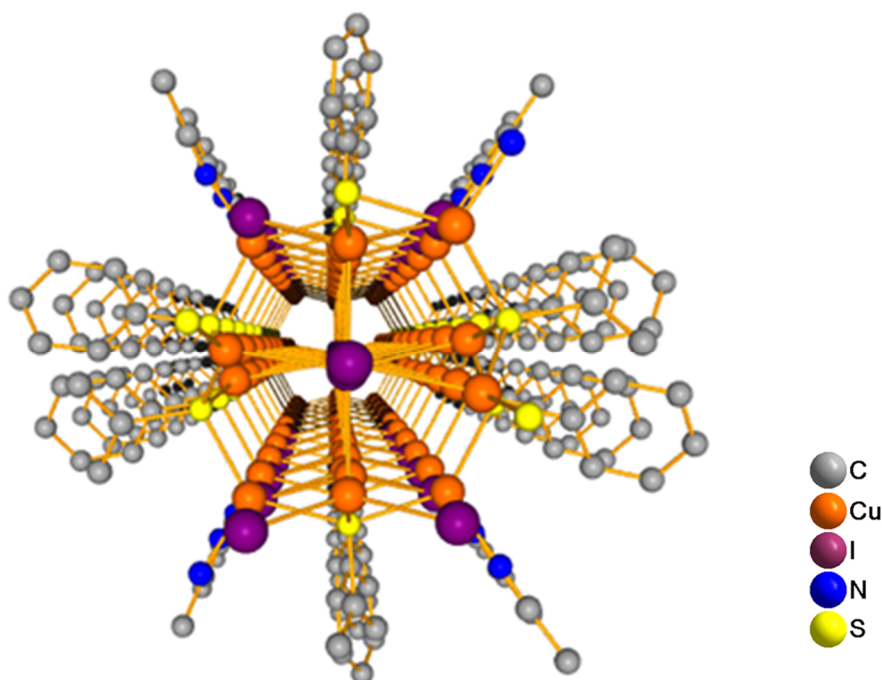


Figura 3.3.2. Vista de la cadena formada por el polímero **5** a lo largo del eje *c*.

Atendiendo a la geometría de coordinación del metal, pueden distinguirse cuatro entornos diferentes. Los átomos de Cu denominados Cu₁ y Cu₄ adoptan un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado, coordinándose a dos átomos de azufre del tiofenolato, S₁ y S₂ respectivamente, que actúan de doble puente entre átomos de cobre equivalentes formando cadenas a lo largo de la dirección [001] y a dos átomos de iodo, actuando uno de ellos (I₁) como puente entre ellos, formando un ángulo Cu-I-Cu de 147.91°, y sirviendo de unión entre ambas cadenas Cu-S-Cu (figura 3.3.3 izquierda).

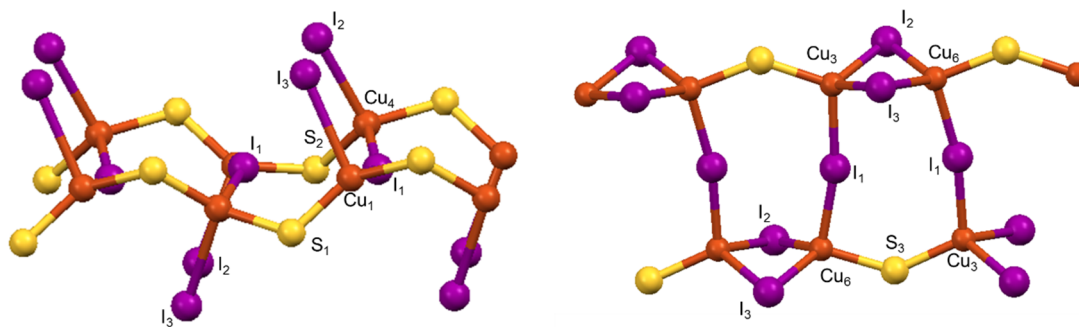


Figura 3.3.3. Representación del entorno de coordinación de Cu₁ y Cu₄ (izquierda) y Cu₃ y Cu₆ (derecha) en el polímero **5**.

Los átomos de cobre nombrados Cu₃ y Cu₆ también poseen un entorno de coordinación con una geometría tetraédrica distorsionada, pero en este caso se coordinan a tres átomos de yodo y a un átomo de azufre del tiofenolato (figura 3.3.3 derecha). Los tres átomos de yodo actúan como puente entre Cu₃ y Cu₆ formando ángulos Cu-I-Cu de 71.38° y 71.66° en el caso de I₃ y de I₂ respectivamente y un ángulo de 168.77° a través de I₁. El átomo de azufre (S₃) también actúa como puente entre ambos, conectándolos a lo largo de la dirección [001]. Este átomo de azufre S₃ actúa como cuádruple puente, sirviendo también de nexo entre los átomos Cu₂ y Cu₅. Cada uno de estos centros metálicos se une a otro átomo de azufre del tiofenolato, que actúa como puente entre éstos y los átomos de cobre Cu₁ y Cu₄ respectivamente. Los átomos Cu₂ y Cu₅ se coordinan además al átomo de nitrógeno del acetonitrilo, lo que completa la coordinación trigonal plana del átomo Cu₅. Sin embargo, el átomo Cu₂ posee un entorno de coordinación diferente ya que este se coordina adicionalmente a un átomo de yodo (I₃) presentando un entorno de geometría tetraédrica distorsionada (figura 3.3.4).

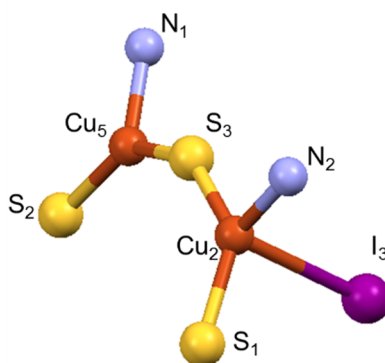


Figura 3.3.4. Representación del entorno de coordinación de Cu₂ y Cu₅ en el compuesto **5**.

Las distancias de enlace entre los átomos de cobre y los átomos dadores presentan valores comprendidos entre 2.650-3.358 Å (d Cu-I), 2.231-2.354 Å (d Cu-S) y 1.98-1.99 Å (d Cu-N). Por su parte, las distancias entre los centros metálicos son mayores de 3 Å, excepto entre Cu₃ y Cu₅ (d= 2.932 Å) y entre Cu₃ y Cu₅ (d= 2.884 Å).

La estructura del compuesto puede entenderse a su vez como dos subredes poliméricas que crecen a lo largo de la dirección [001]: una subred compuesta por todos los átomos de cobre y azufre y otra subred compuesta por los átomos Cu₁, Cu₃, Cu₄, Cu₆ y los átomos de yodo (figura 3.3.5).

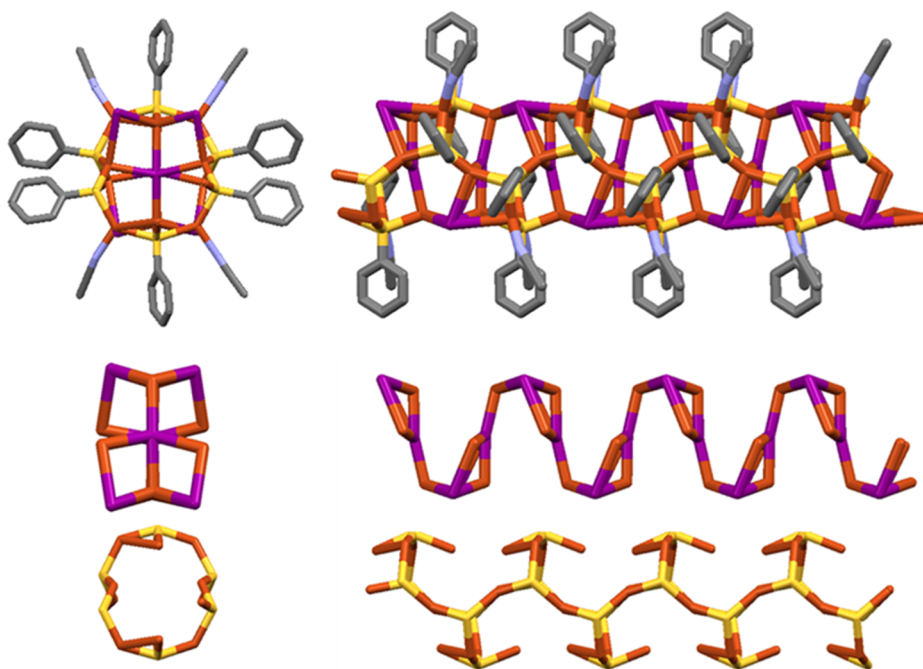


Figura 3.3.5. Representación a lo largo del eje *c* (izquierda) y el eje *a* (derecha) del compuesto **5** (arriba) y de las subredes formadas por átomos de cobre y yodo [Cu-I]_n (centro) y cobre y azufre [Cu-S]_n (abajo).

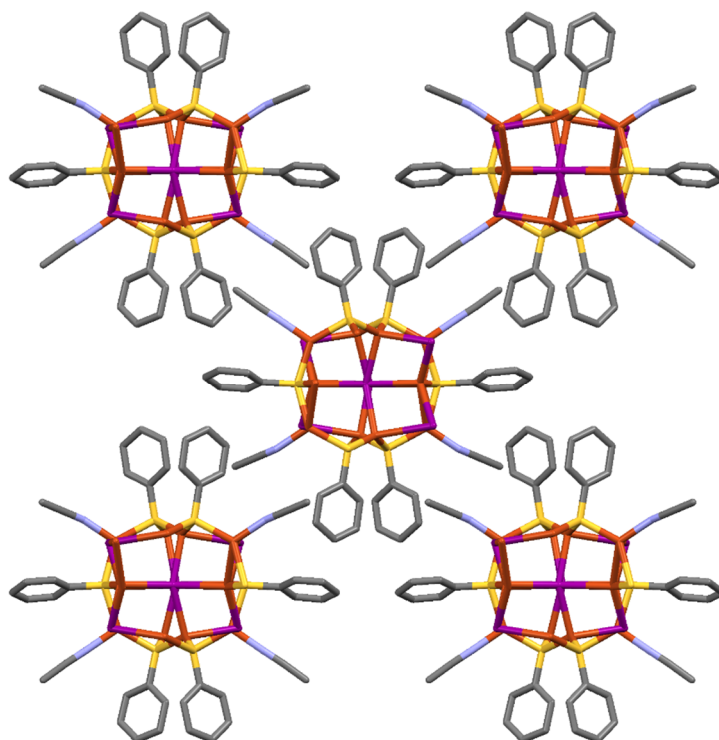


Figura 3.3.6. Vista del apilamiento de las cadenas formadas por el compuesto **5** a lo largo del eje *c*.

En la figura 3.3.6 se representa el empaquetamiento de las cadenas formadas por el polímero **5** a lo largo de la dirección cristalográfica [001] estando cada una rodeada por cuatro cadenas semejantes.

3.3.2.3. ANÁLISIS TÉRMICO

Para evaluar la estabilidad térmica del compuesto **5** se llevó a cabo el análisis termogravimétrico del mismo bajo atmósfera de nitrógeno (figura 3.3.7). La curva obtenida revela una pérdida en masa de aproximadamente un 7% por encima de 100 °C, que se ajusta con la pérdida teórica de las moléculas de acetonitrilo (7.0%). Por otra parte, entre 250 y 350 °C el sólido experimenta una pérdida de masa de aproximadamente un 24%, lo que corresponde a la formación de un residuo compuesto por CuI y Cu₂S.

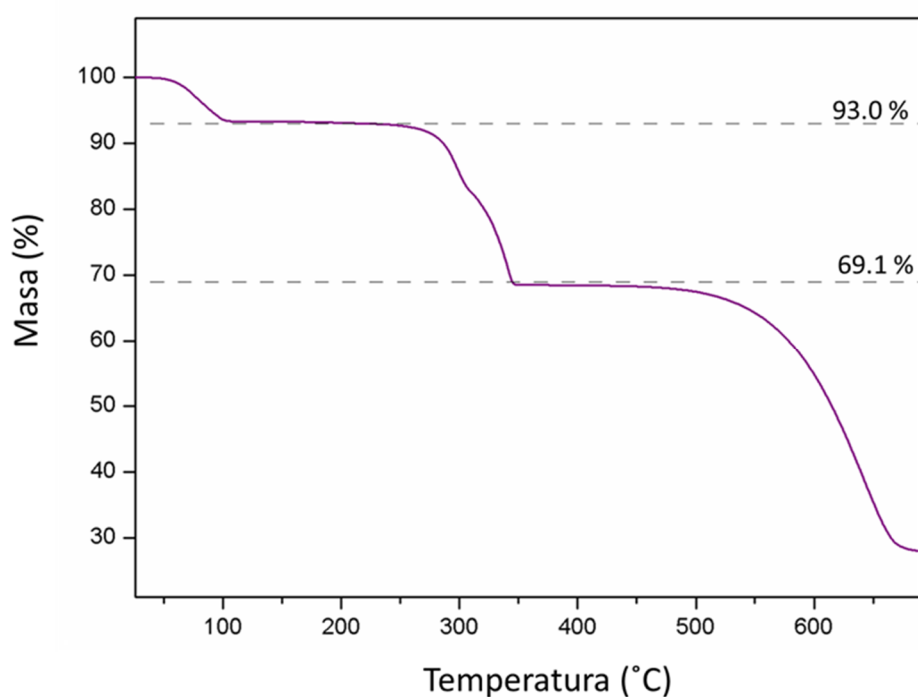


Figura 3.3.7. Termograma del compuesto **5** bajo atmósfera de nitrógeno, indicándose con línea discontinua los porcentajes de masa teóricos de los residuos con composición Cu₂I(TP) (93.0%) y (Cu₂S + CuI) (69.1%).

	T_i	T_f	$\Delta m\%$ <i>exp.</i>	$\Delta m\%$ <i>teor.</i>	<i>Residuo</i> <i>teor.</i>
$[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$	56	103	6.7	7.0	3 $\text{Cu}_2\text{I}(\text{TP})$
	247	348	31.4	29.9	3/2 Cu_2S + 3 CuI

Tabla 3.3.1. Datos del análisis térmico del compuesto **5**. T_i = temperatura inicial; T_f = temperatura final; $\Delta m\%$ *exp.*= porcentaje de pérdida de masa experimental; $\Delta m\%$ *teor.*= porcentaje de pérdida de masa teórico; *Residuo teor.*= residuo sólido propuesto.

Para confirmar la pérdida de acetonitrilo, el compuesto **5** se calentó a 140 °C durante 30 min. bajo atmósfera de argón, caracterizando el sólido formado por difracción de rayos X en polvo (figura E.9), FT-IR y análisis elemental. Los resultados confirman la pérdida de las moléculas de acetonitrilo, ya que en el espectro de IR se observa la desaparición de las bandas situadas a 2305 y 2272 cm^{-1} , propias del disolvente. Además, los análisis elementales se ajustan a una composición $\text{Cu}_2\text{I}(\text{TP})$, correspondiente a la pérdida de moléculas de acetonitrilo. Con el objetivo de comprobar si esta transformación es de cristal a cristal, se calentaron cristales del polímero **5** bajo las mismas condiciones, teniendo lugar la pérdida de cristalinidad de los mismos.

3.3.2.4. PROPIEDADES FÍSICAS

3.3.2.4.1. Propiedades eléctricas

La caracterización eléctrica del compuesto **5** se realizó empleando el método de dos contactos, a temperatura ambiente, utilizando una pastilla prensada del sólido, debido al reducido tamaño de los cristales obtenidos. En la figura 3.3.8 se muestra la gráfica I/V (intensidad-voltaje), a partir de la cual se ha calculado un valor de la conductividad eléctrica de $1 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, que sugiere un comportamiento semiconductor.

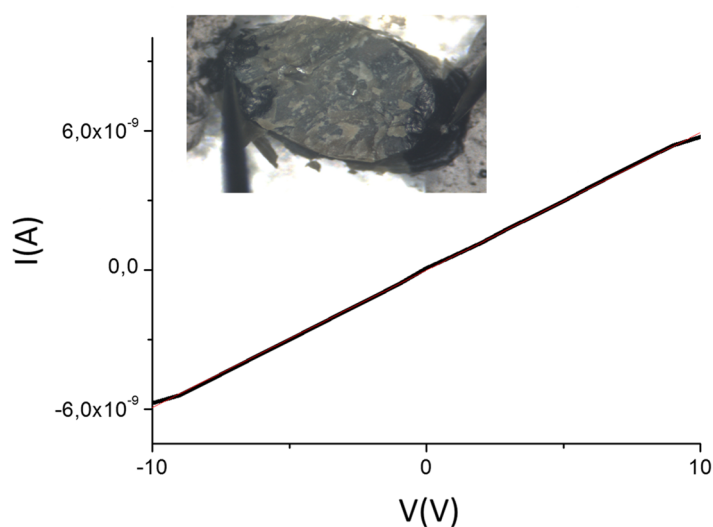


Figura 3.3.8. Gráfica I-V del compuesto **5**. Insertada, imagen de una de las pastillas empleadas en las medidas.

3.3.2.4.2. Propiedades ópticas

Las propiedades luminiscentes del polímero **5** junto con las del ligando libre, tiofenol, se han investigado obteniendo los correspondientes espectros de emisión a temperatura ambiente, con una longitud de onda de excitación de 359 nm (figura 3.3.9). Ambos espectros son similares observándose dos máximos centrados a 416 y 469 nm y un hombro a 495 nm, presentando además el compuesto **5**, un máximo de muy baja intensidad a 622 nm. Debido a la semejanza entre el espectro del polímero y el del ligando libre, la emisión de **5** se puede atribuir a transiciones centradas en el ligando de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁹⁷. La débil emisión observada a 622 nm podría ser debida a transiciones de transferencia de carga ligando-metal sin descartar la contribución de transiciones centradas en el metal ($d^{10} \rightarrow d^9s^1$)

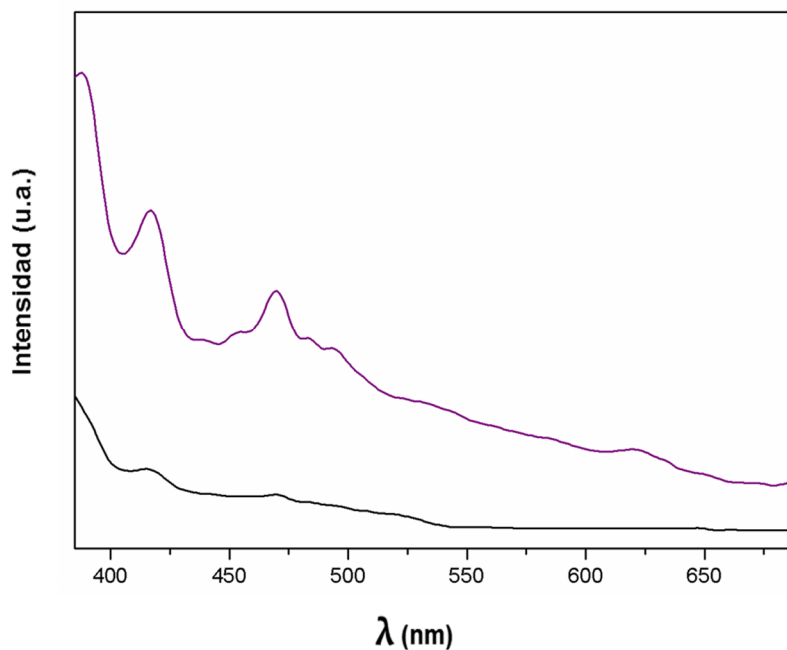
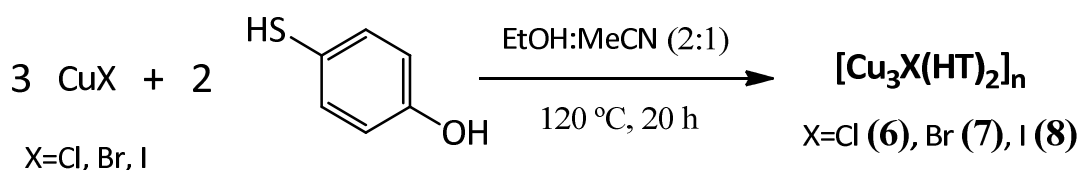


Figura 3.3.9. Espectros de emisión a temperatura ambiente del compuesto **5** (violeta) y del ligando tiofenol (negro). $\lambda_{\text{exc}} = 359$ nm.

3.3.3. REACCIONES ENTRE CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Y 4-MERCAPTOFENOL

3.3.3.1. SÍNTESIS

El estudio de la reactividad del ligando 4-mercaptofenol frente a diferentes haluros cuprosos CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y I) ha dado lugar a la obtención de tres nuevos polímeros de coordinación: $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**; I , **8**).



Esquema 3.3.3. Reacciones llevadas a cabo para la síntesis de **6-8**.

De este modo, las reacciones entre los haluros de Cu(I) y el ligando 4-mercaptofenol, en proporción 3:2, llevadas a cabo en condiciones solvotermales (120 °C, 20 h), en una mezcla EtOH:MeCN (2:1), dieron lugar a la formación de los compuestos **6-8** como sólidos cristalinos (esquema 3.3.3.). Sin embargo, en el caso del compuesto **8**, bajo estas condiciones, los cristales formados son de un tamaño muy reducido. La obtención de monocristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X y estudio de sus propiedades eléctricas, ha requerido el uso de una relación estequiométrica CuI:HT (5:2), aumentando el tiempo de reacción y de enfriamiento a 48 h y 20 h, respectivamente.

Por otra parte, el uso de cantidades equimolares de los reactivos condujo a la formación de los mismos compuestos, demostrando la escasa influencia de la estequiometría en la reactividad de este sistema.

3.3.3.2. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL

Estructura cristalina de los compuestos $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**)

El estudio por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **6** y **7** revela que ambos son polímeros de coordinación 2D isoestructurales. La unidad asimétrica está constituida por dos átomos de cobre cristalográficamente independientes, un átomo de halógeno y un ligando 4-hidroxitiofenolato. Cada átomo de cobre presenta una geometría trigonal distorsionada, coordinándose a un ligando halogenuro y a dos átomos de azufre del tiolato, actuando ambos ligandos como triple puente asimétrico. Los átomos denominados Cu_1 se unen mediante los átomos de azufre del tiolato, formando cadenas $[\text{Cu-S}]_n$ a lo largo de la dirección $[001]$, que se conectan de dos en dos a través de los átomos de Cu_2 coordinados al azufre.

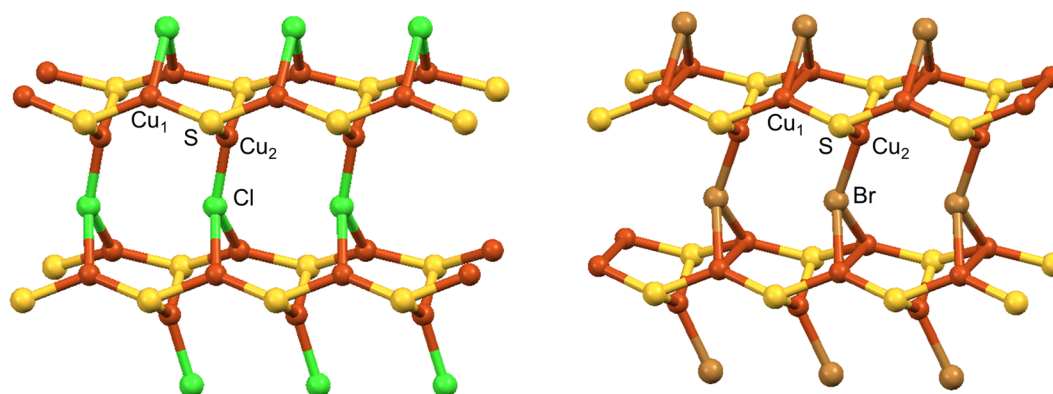


Figura 3.3.10. Representación de la red bidimensional formada por los átomos de cobre, azufre y halogenuro a lo largo del plano (010) en los compuestos **6** (izquierda) y **7** (derecha).

	Distancias (Å)			Ángulos (°)	
	Cu-S	Cu-X	Cu-Cu	S-Cu-S	S-Cu-X
[Cu₃Cl(HT)₂]_n (6)	2.218	2.338	2.893	126.76	106.18
	2.235	2.332	2.974	133.83	120.00
	2.226		3.062		116.24
[Cu₃Br(HT)₂]_n (7)	2.216	2.462	2.886	128.80	103.68
	2.244	2.465	2.957	132.80	123.46
	2.224		3.038		114.25

Tabla 3.3.2. Valores de las distancias y ángulos de enlace de los átomos de cobre en los polímeros de coordinación **6** y **7**.

Estas redes formadas por los centros metálicos y los ligandos tiolato se unen a través de los ligandos halogenuro, que actúan como triple puente y conectan dos átomos de Cu₁ de un par de cadenas [Cu-S]_n y un átomo de Cu₂ de un par de cadenas adyacente. A través de estos enlaces se constituye una red bidimensional polimérica que se extiende paralela al plano (010) (figura 3.3.10). Las distancias entre átomos de cobre equivalentes de diferentes cadenas presenta un valor de 2.893 Å en **6**, ligeramente mayor que la suma de radios de van der Waals (2.888 Å), mientras que en el compuesto **7** es de 2.886 Å, justo por debajo de este valor.

A ambos lados de la red polimérica bidimensional se sitúan los anillos aromáticos del ligando tiolato, alineándose en dos direcciones y formando un ángulo de 69.19° y 67.71° para **6** y **7** respectivamente. A lo largo de cada una de estas direcciones, las distancias interplanares entre los anillos tienen un valor de 4.097 Å en **6** y 4.087 Å en **7**, por lo que puede descartarse la existencia de interacciones de tipo π...π⁹⁸.

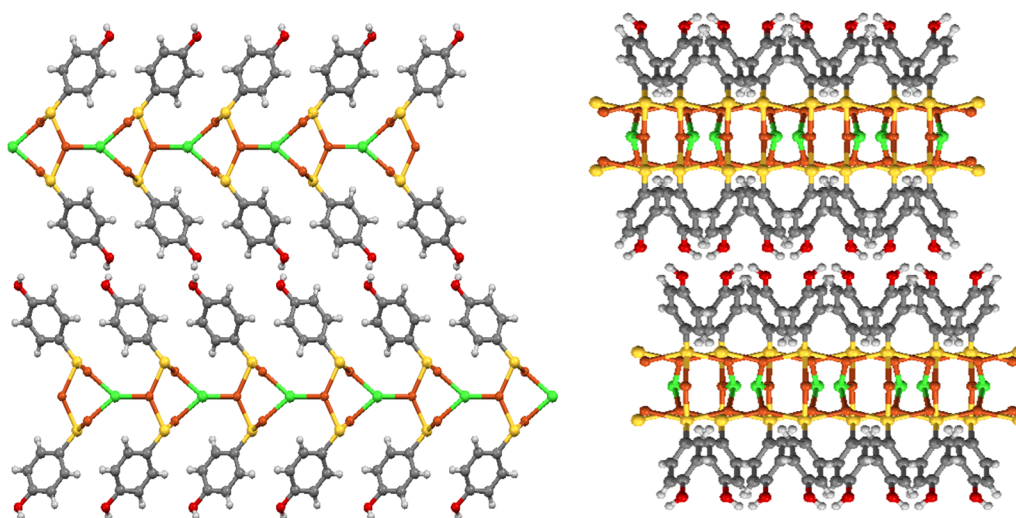


Figura 3.3.11. Vista del apilamiento de las láminas del compuesto **6** a lo largo del eje *c* (izquierda) y *a* (derecha).

La altura de estas láminas es de 14.007 y 13.928 Å, para **6** y **7** respectivamente, estando separadas entre sí por 0.656 Å (**6**) y 0.642 Å (**7**). La disposición en *para* del grupo hidroxilo con respecto al átomo de azufre del ligando, hace que los grupos OH queden situados en los extremos de cada lado de la lámina y que al apilarse unas sobre otras se establezcan enlaces de hidrógeno de tipo O-H...O entre láminas. Cada grupo OH de un ligando orientado en una dirección de una capa, interacciona con dos grupos OH de dos ligandos orientados en la otra dirección de la lámina adyacente, con una distancia O-H...O de 2.605 Å (**6**) y 2.657 Å (**7**) (figura 3.3.12).

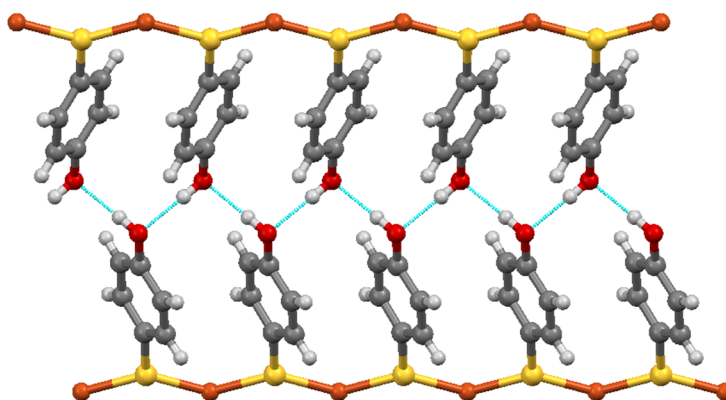


Figura 3.3.12. Representación de las interacciones de enlace de H de tipo O-H...O entre láminas en los compuestos **6** y **7**.

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$ (**8**)

El compuesto **8** presenta una estructura cristalina semejante a la de los polímeros **6** y **7**, con una unidad asimétrica constituida por dos átomos de cobre cristalográficamente independientes, un átomo de yodo y un ligando 4-hidroxitiofenolato. A su vez, su estructura presenta cadenas $[\text{Cu-S}]_n$ análogas a las encontradas en **6** y **7**, constituidas por los átomos denominados Cu_1 conectados a través de los átomos de azufre del tiolato, con distancias de enlace $\text{Cu}_1\text{-S}$ de 2.178 y 2.286 Å y un ángulo $\text{Cu}_1\text{-S-Cu}_1$ de 134.47°. Estas cadenas se extienden a lo largo de la dirección [001] y quedan conectadas de dos en dos mediante los átomos de Cu_2 coordinados al azufre, con una distancia de enlace $\text{Cu}_2\text{-S}$ de 2.274 Å y formando un ángulo $\text{S-Cu}_2\text{-S}$ de 117.27°.

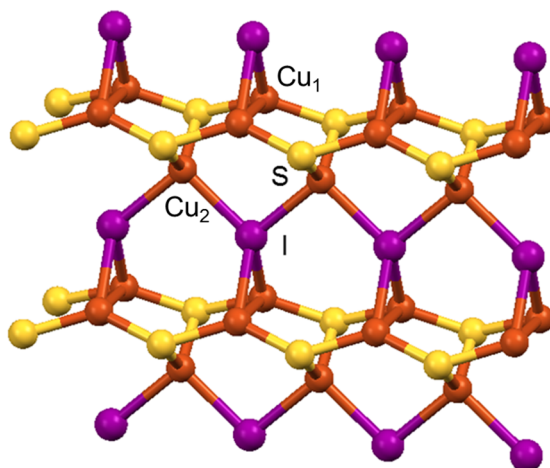


Figura 3.3.13. Vista de la red bidimensional formada por los átomos de cobre, yodo y azufre a lo largo del plano (100) en el compuesto **8**.

Las redes constituidas por los átomos de cobre y los ligandos tiolato, se conectan a través de los átomos de yodo, formando una red polimérica bidimensional en el plano (100). Sin embargo, a diferencia de los compuestos **6** y **7**, el átomo de yodo presenta un modo de coordinación μ_4 , coordinándose a dos átomos de Cu_1 con una distancia $\text{Cu}_1\text{-I}$ de 2.617 Å y a dos átomos de Cu_2 con distancias $\text{Cu}_2\text{-I}$ de 2.757 y 2.761 Å y un ángulo $\text{Cu}_2\text{-I-Cu}_2$ de 96.52°, presentando un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado. De esta forma, en el polímero **8**, los átomos Cu_1 poseen una geometría trigonal, mientras que los átomos denominados Cu_2 muestran un entorno de coordinación tetraédrico.

Al igual que en los polímeros con cloro y bromo, en el compuesto **8** las distancias entre átomos de cobre equivalentes a lo largo de la dirección de crecimiento de las

cadena $[\text{Cu-S}]_n$ son elevadas, con un valor de 4.117 Å para las distancias $\text{Cu}_1 \cdots \text{Cu}_1$ y $\text{Cu}_2 \cdots \text{Cu}_2$. En el caso del polímero de iodo la distancia $\text{Cu}_1 \cdots \text{Cu}_1$ entre átomos de diferentes cadenas es de 2.860 Å, por debajo de la suma de radios de van der Waals (2.888 Å) y menor que en el caso de los compuestos **6** (2.893 Å) y **7** (2.886 Å). Las distancias entre los átomos de cobre no equivalentes $\text{Cu}_1\text{-Cu}_2$ en el polímero **8** presentan valores de 3.120 y 3.142 Å, algo más elevadas que las que presentan los polímeros **6** (2.974 y 3.062 Å) y **7** (2.857 y 3.038 Å).

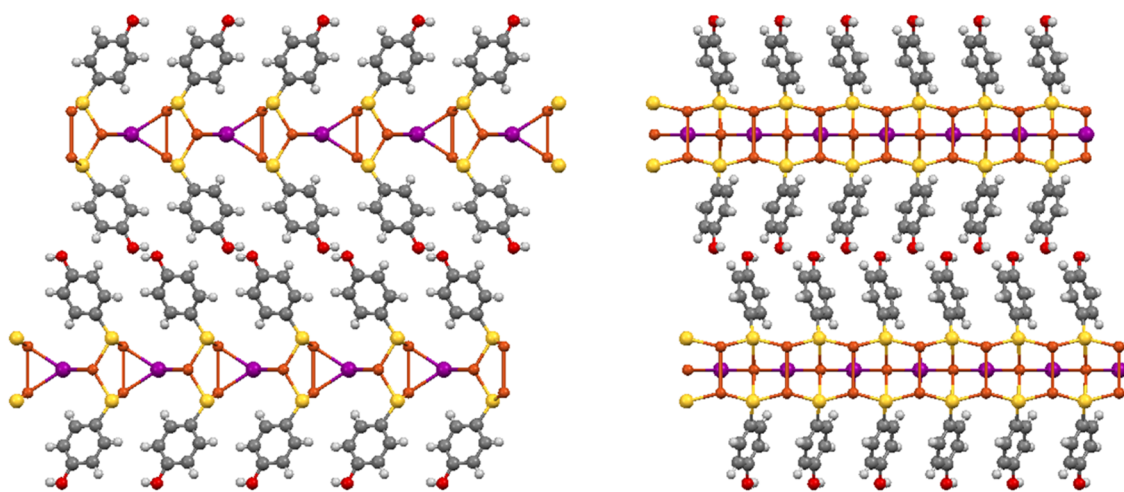


Figura 3.3.14. Vista del apilamiento de las láminas del compuesto **8** a lo largo del eje *c* (izquierda) y *b* (derecha).

En el polímero **8** los anillos aromáticos del ligando tiolato se sitúan a ambas caras de cada lámina, de forma análoga a los compuestos **6** y **7**; sin embargo, en este caso todos los anillos están orientados en paralelo, con distancias interplanares entre los anillos de 4.117 Å, descartando también la existencia de interacciones de tipo $\pi \cdots \pi$. El espesor de las láminas en **8** es de 14.068 Å, estando separadas entre sí por 0.555 Å (figura 3.3.14). Entre estas láminas se establecen interacciones de enlace de hidrógeno de tipo $\text{O-H} \cdots \text{O}$ del mismo modo que en los compuestos **6** y **7**, estableciendo cada grupo hidroxilo interacciones con dos grupos OH de dos ligandos de la lámina adyacente, con una distancia $\text{O-H} \cdots \text{O}$ de 2.607 Å.

Las estructuras cristalinas de los polímeros obtenidos con haluros de Cu(I), presentan la misma dimensionalidad que los respectivos polímeros homolépticos tipo $[\text{Cu}(p\text{-SPhR})]_n$. Así, la estructura del polímero $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$, **5**, presenta la misma dimensionalidad (1D) que el polímero $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$. Por otra parte, las estructuras mostradas por los polímeros **6-8** resultan similares a la del previamente descrito $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, estando constituidas por una red polimérica bidimensional inorgánica, ubicándose los anillos del ligando a ambos lados de la lámina, y estableciéndose interacciones de enlace de hidrógeno entre grupos hidroxilo de láminas adyacentes. De esta forma, se observa que en estos sistemas la dimensionalidad depende del ligando tiofenólico empleado.

3.3.3.3. ANÁLISIS TÉRMICO

La estabilidad térmica de los compuestos **6-8** ha sido estudiada mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), habiéndose realizado todas las medidas bajo atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos indican un comportamiento similar en todos los compuestos, teniendo lugar la descomposición de los mismos entre 250 y 350 °C (figura 3.3.15), con una variación de la estabilidad en función del haluro que sigue la tendencia $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

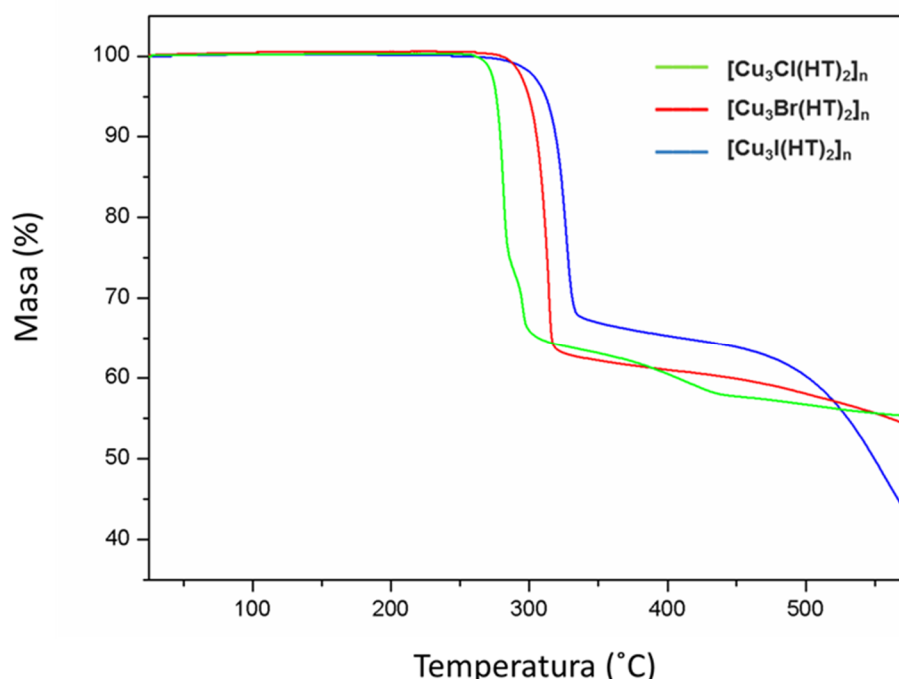


Figura 3.3.15. Termogramas de los compuestos $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**; I , **8**) bajo atmósfera de nitrógeno.

A esas temperaturas se producen pérdidas de masa de entre el 30-40% que se ajustan a la descomposición del ligando tiolato y formación de CuS, quedando un resto puramente inorgánico compuesto por haluros y sulfuros de cobre. Este proceso de descomposición del ligando aromático y formación de sulfuros metálicos, ya ha sido planteado en el caso de los polímeros de coordinación homolépticos de cobre(I) previamente estudiados (apartado 3.2.4), observándose transformaciones de ese tipo entre 250 y 400 °C. Las curvas DSC de los polímeros presentan picos exotérmicos a 275, 285 y 340 °C para **6-8** respectivamente, (figura 3.3.16) que coinciden con las pérdidas de masa observadas en los termogramas.

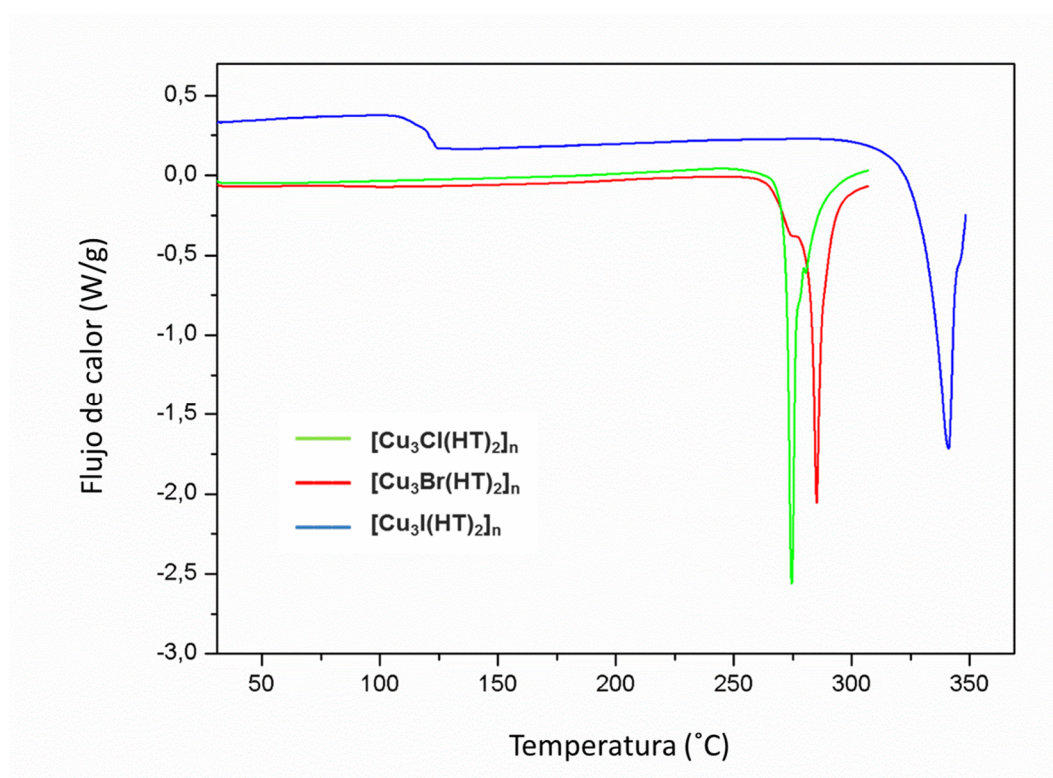


Figura 3.3.16. Curvas DSC de los compuestos $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**; I , **8**) bajo atmósfera de nitrógeno.

	T_i	T_f	T_p	ΔH	$\Delta m\%$ <i>exp.</i>	$\Delta m\%$ <i>teor.</i>	<i>Residuo</i> <i>teor.</i>
$[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{HT})_2]_n$	250	325	275	exo	36.0	39.3	$2\text{CuS} + \text{CuCl}$
$[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{HT})_2]_n$	270	335	285	exo	37.3	35.9	$2\text{CuS} + \text{CuBr}$
$[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$	275	350	340	exo	32.6	32.9	$2\text{CuS} + \text{CuI}$

Tabla 3.3.3. Datos del análisis térmico de los compuestos $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**; I , **8**). T_i = temperatura inicial; T_f = temperatura final; T_p = temperatura del pico DSC; ΔH = tipo de proceso según DSC; $\Delta m\%$ *exp.*= porcentaje de pérdida de masa experimental; $\Delta m\%$ *teor.*= porcentaje de pérdida de masa teórico; *Residuo teor.*= residuo sólido propuesto.

3.3.3.4. PROPIEDADES FÍSICAS

3.3.3.4.1. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los compuestos **6-8** se han medido a temperatura ambiente empleando el método de dos contactos, obteniendo las correspondientes gráficas I/V (figura 3.3.17). Los valores de conductividad obtenidos a partir de estas gráficas son: $4 \cdot 10^{-7}$, $3 \cdot 10^{-9}$ y $2 \cdot 10^{-7}$ S·cm⁻¹ respectivamente, que están dentro del rango esperado para compuestos semiconductores.

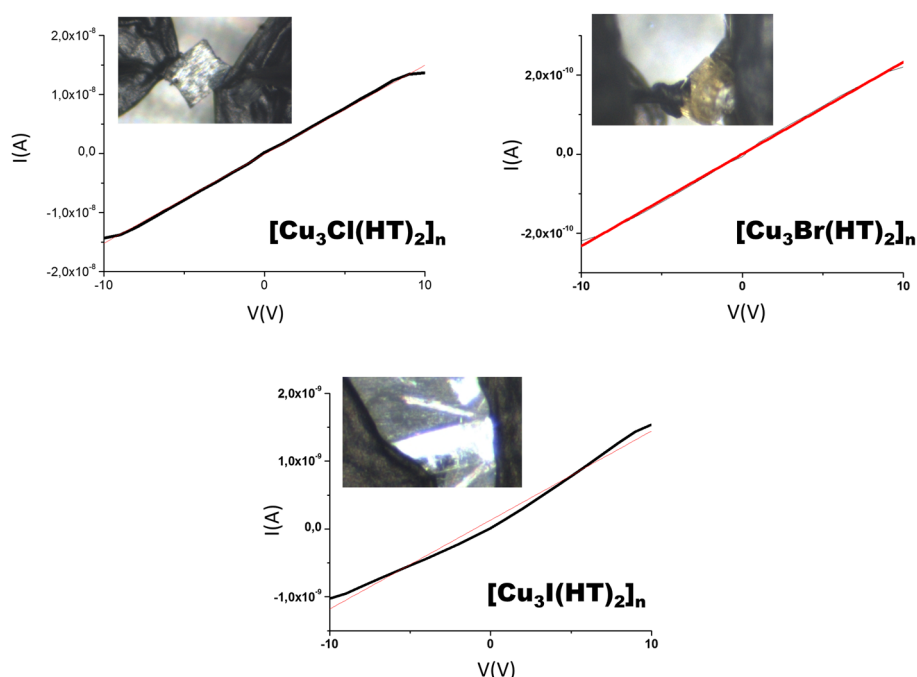


Figura 3.3.17. Gráficas I-V de los compuestos **6-8**. Insertadas, imágenes de los cristales empleados en las medidas.

Los valores de conductividad encontrados en el caso de los compuestos isoestructurales **6** y **7**, presentan una diferencia significativa, siendo la conductividad del compuesto con cloro (**6**) dos órdenes de magnitud superior a la del análogo con bromo (**7**). Este hecho contrasta con la tendencia general observada en polímeros de coordinación con ligandos haluro puente, ya que es de esperar que la conductividad eléctrica aumente a medida que el halógeno es más voluminoso, en base a un solapamiento más efectivo con los orbitales *d* del metal⁹⁹.

De la misma forma que para los polímeros homolépticos de cobre(I) vistos con anterioridad, es posible justificar los valores de conductividad observados en los compuestos **6** y **7**, atendiendo al grado de distorsión geométrica que presentan los átomos metálicos. En este caso, las estructuras cristalinas de los compuestos presentan dos átomos de cobre cristalográficamente independientes, estando ambos coordinados a dos átomos de azufre y a un ligando halogenuro, con una geometría de coordinación trigonal plana distorsionada. Para cuantificar el grado de distorsión geométrica, a partir de los valores de los ángulos formados a través de los centros metálicos (tabla 3.3.2), se ha calculado la desviación de los mismos con respecto a 120° , así como la distancia entre el centro metálico y el plano formado por los átomos dadores (S, Cl, Br), recogiendo estos valores en la tabla 3.3.4.

		Desviación media $120-\alpha$ ($^\circ$)	Distancia Cu-plano S-S-X (\AA)
6	Cu ₁	9.22	0.000
	Cu ₂	4.76	0.114
7	Cu ₁	10.86	0.029
	Cu ₂	6.77	0.217

Tabla 3.3.4. Valores medios de la desviación de los ángulos de enlace de los átomos de cobre con respecto a 120° , y distancia de los átomos de cobre al plano formado por los átomos de azufre y los haluros coordinados.

Los valores indican que, en el caso del compuesto con Br, **7**, esta distorsión del plano trigonal es mayor, lo que supondría un solapamiento menos efectivo entre los orbitales del cobre y los de los átomos dadores, en concordancia con la disminución en el valor de la conductividad eléctrica observada del compuesto **7** frente al análogo con Cl, **6**. Cabe reseñar que en el caso de los polímeros homolépticos de Cu(I) con tiofenolatos, estudiados en el apartado anterior (3.2.4.1), se observó una relación similar entre la conductividad mostrada por los polímeros y la distancia del átomo metálico y el plano formado por los tres átomos a los que se coordina. Por otro lado, dado que el compuesto con I, **8**, presenta una estructura diferente, donde los átomos de cobre presentan dos distintas geometrías de coordinación, trigonal y tetraédrica, no es posible relacionar el efecto de la distorsión geométrica con la conductividad eléctrica observada. En este caso, la coordinación del átomo de yodo a cuatro centros metálicos hace que se dé una mayor conectividad entre los átomos de cobre lo que podría favorecer la conductividad.

3.3.3.4.2. Propiedades ópticas

Los compuestos **6-8** exhiben una fuerte emisión naranja, apreciable a simple vista, al ser excitados a $\lambda = 365$ nm a temperatura ambiente (figura 3.3.18 arriba). Al enfriar con nitrógeno líquido, se observa un aumento de la intensidad de emisión, así como un cambio en el color de la misma (*termocromismo*), pasando a una emisión amarilla en el caso de los compuestos **6** y **7**, y verde en el caso del compuesto **8**, (figura 3.3.18 abajo). Este cambio en la emisión originado por el enfriamiento es reversible, ya que los sólidos muestran el color inicial naranja al alcanzar de nuevo la temperatura ambiente.

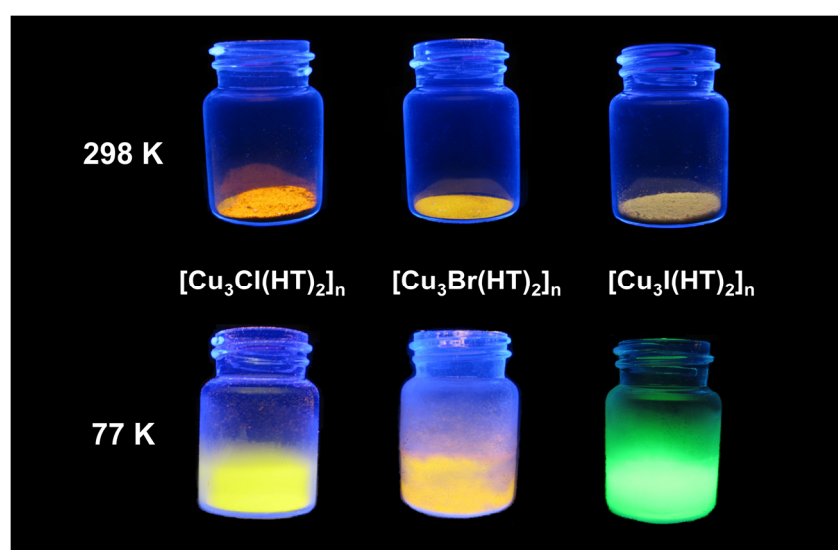


Figura 3.3.18. Fotografías de los compuesto **6-8** al ser irradiados con una lámpara UV ($\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm) a temperatura ambiente (arriba) y tras ser sumergidos en nitrógeno líquido (abajo).

Con el fin de profundizar en el estudio de las propiedades luminiscentes de los compuestos **6-8**, se han registrado los espectros de emisión en estado sólido a tres diferentes temperaturas (10, 110 y 300 K), excitando las muestras con una longitud de onda de 337 nm. Dichos espectros normalizados se muestran en las figuras 3.3.19-21. A temperatura ambiente, los polímeros presentan dos bandas de emisión muy anchas que se solapan, con máximos centrados en 554 y 602 nm (**6**), 560 y 611 nm (**7**) y 590 y 640 nm (**8**) respectivamente. El polímero **8** adicionalmente presenta bandas de emisión de menor intensidad situadas en el IR cercano, a 752 y 801 nm. Cuando la temperatura disminuye, se produce un desplazamiento de la emisión a energías mayores, y a 10 K los polímeros presentan una única banda de emisión, más estrecha, con máximos centrados en 548, 535 y 501 nm para **6**, **7** y **8** respectivamente, no observándose para el compuesto **8** emisión en el IR cercano.

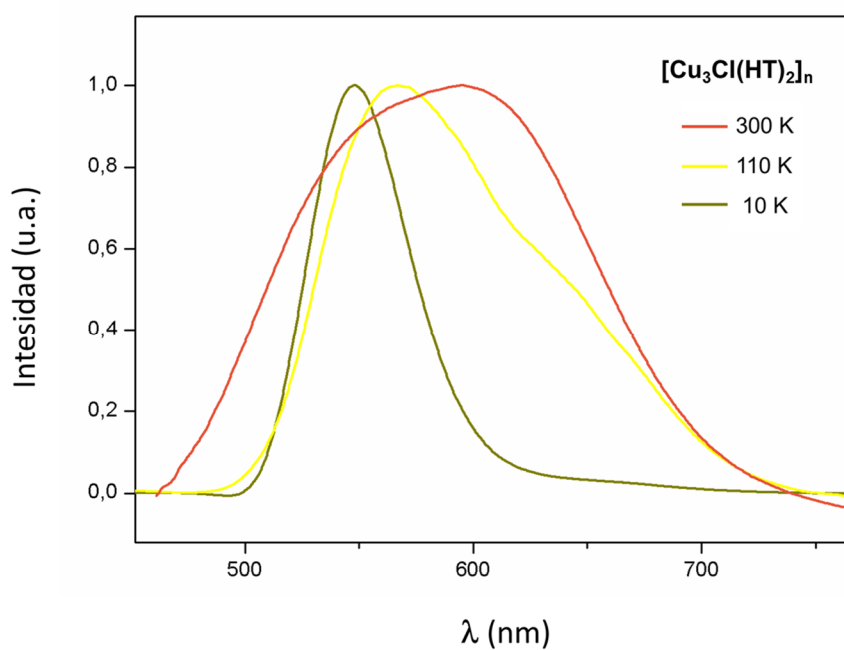


Figura 3.3.19. Espectros de emisión normalizados en estado sólido del compuesto $[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{HT})_2]_n$ (6) a diferentes temperaturas. $\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm.

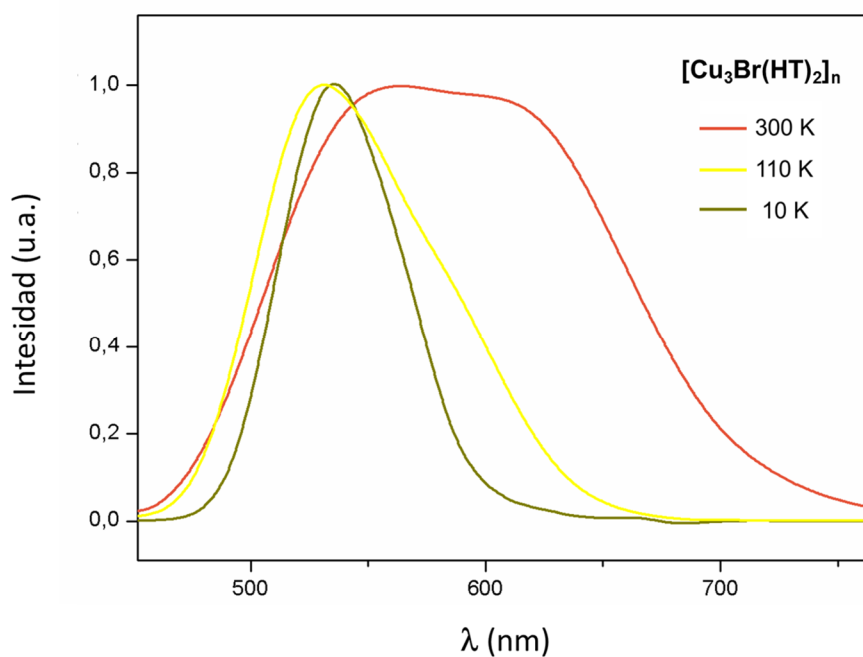


Figura 3.3.20. Espectros de emisión normalizados en estado sólido del compuesto $[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{HT})_2]_n$ (7) a diferentes temperaturas. $\lambda_{\text{exc}} = 337$ nm.

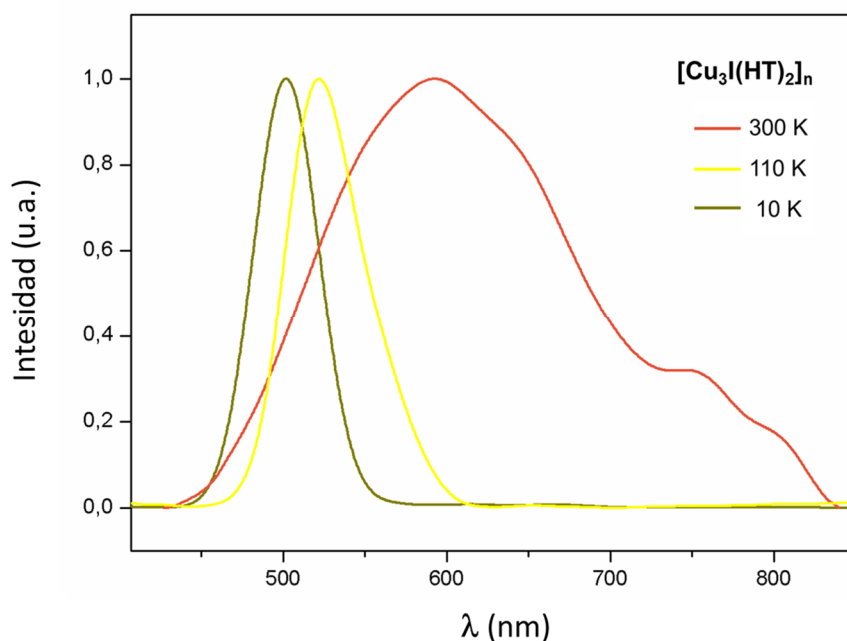


Figura 3.3.21. Espectros de emisión normalizados en estado sólido del compuesto $[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$ (**8**) a diferentes temperaturas. $\lambda_{\text{exc}} = 337 \text{ nm}$.

		$\lambda_{\text{em}} \text{ (nm)}$				
		300 K			110 K	10 K
6	554	602			567	548
7	560	611			531	535
8	590	640	755	800	522	501

Tabla 3.3.5. Valores de los máximos de emisión de los polímeros **6-8** a diferentes temperaturas.

Con el objetivo de relacionar el fenómeno termocrómico luminiscente observado con la estructura cristalina de los compuestos, se llevó a cabo un análisis por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **6-8** a 110 K. Dicho estudio reveló que, mientras que en los polímeros isoestructurales **6** y **7** la disminución de la temperatura provoca pequeñas variaciones en las distancias y ángulos de enlace, el compuesto **8** experimenta un cambio de fase, pasando del grupo espacial no centrosimétrico $Pmn2_1$ a temperatura ambiente, al grupo quiral $P2_12_12$ a 110 K (figura 3.3.22). Las variaciones del volumen de la celda unidad, así como de las distancias de enlace Cu-Cu, Cu-S y

Cu-X, de los polímeros **6-8** al variar la temperatura se recogen en la tabla 3.3.6. En todos los compuestos, al enfriar, se observa una disminución del volumen de la celda unidad, siendo más significativa en el polímero **8**. En cuanto a los valores de las distancias de enlace, en el caso de los compuestos **6** y **7**, el enfriamiento implica una disminución leve de las distancias Cu-Cu y Cu-S, mientras que las distancias Cu-X sufren un acortamiento y alargamiento muy pequeño. Sin embargo, en el compuesto **8**, la variación en los valores de las distancias de enlace es mucho mayor.

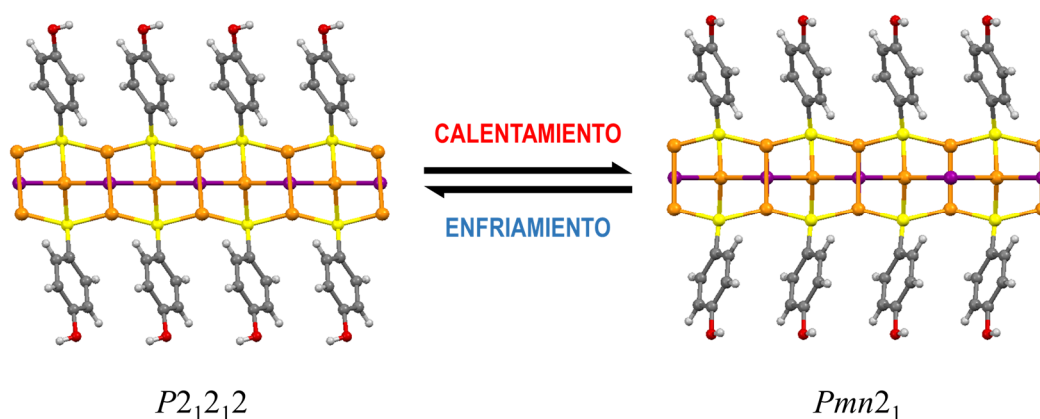


Figura 3.3.22. Vista de la estructura cristalina del polímero **8** antes y después de la transición de fase.

Para tratar de determinar la temperatura de transición de fase del polímero **8** se llevó a cabo un experimento DSC a baja temperatura (183-300 K), no detectándose ninguna transición en este intervalo de temperaturas.

300 K -110 K									
	Δ (Cu ₁ -Cu ₁)	Δ (Cu ₁ -Cu ₂)	Δ (Cu ₁ -Cu ₂)	Δ (Cu ₁ -S)	Δ (Cu ₁ -S)	Δ (Cu ₂ -S)	Δ (Cu ₁ -X)	Δ (Cu ₂ -X)	Δ V (%)
6	+0.022	+0.014	+0.030	+0.005	+0.001	+0.005	+0.005	-0.001	1.22
7	+0.022	+0.013	+0.035	+0.005	+0.003	+0.001	+0.003	-0.004	0.83
8	+0.002	+0.064	-0.051	-0.032	+0.039	+0.001	+0.010	+0.018 +0.022	1.44

Tabla 3.3.6. Incremento de las distancias de enlace Cu-Cu, Cu-S y Cu-X, y el volumen de la celda unidad de los polímeros **6-8** al pasar de 110 a 300 K.

Además, una de las características interesantes del compuesto **8** es la emisión que presenta en la zona del infrarrojo cercano a temperatura ambiente. En el ámbito de la biología, esta propiedad puede ser útil en la detección y obtención de imágenes¹⁰⁰. En la figura 3.3.23 se muestra el espectro de emisión de **8** a temperatura ambiente empleando una longitud de onda de excitación de 450 nm, donde puede observarse un máximo de emisión a 800 nm junto con un hombro a 822 nm.

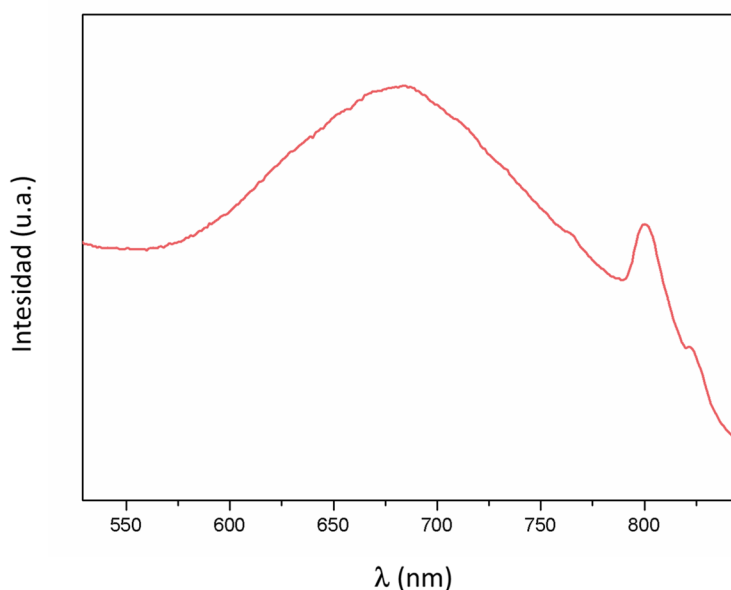


Figura 3.3.23. Espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del compuesto **8** empleando una $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm.

La emisión en el infrarrojo cercano resulta muy poco frecuente en compuestos con metales de transición. En lo que respecta a compuestos de cobre(I), se conocen compuestos basados en agregados Cu_6S_6 capaces de mostrar emisión en el infrarrojo cercano ($\lambda = 700\text{-}900$ nm), habiéndose asignado dicha emisión desde un estado triplete centrado en el metal¹⁰¹⁻¹⁰³.

DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO (Φ)

Debido a la fuerte emisión mostrada por los polímeros **6-8** al ser irradiados con luz UV, nos pareció de interés calcular el rendimiento cuántico para evaluar sus posibles aplicaciones. Como ya se ha mencionado en el capítulo 1, el rendimiento cuántico (Φ) se define como el cociente entre el número de fotones emitidos frente al nº de fotones absorbidos en el proceso de excitación. Dada la insolubilidad de los compuestos en los disolventes más comunes, la determinación del mismo (Φ) se ha realizado siguiendo el

procedimiento descrito para muestras sólidas¹⁰⁴. Esta metodología implica la medición de los espectros de reflectancia difusa UV-vis de las muestras y la de un patrón luminiscente, así como de la emisión de los compuestos a una determinada longitud de onda y la del mismo patrón, cuyo valor Φ para esa longitud de onda es conocido, en las mismas condiciones. Como patrón luminiscente se ha empleado el salicilato sódico, cuyo valor del rendimiento cuántico es constante (60%) para longitudes de onda de excitación comprendidas entre 340 y 375 nm¹⁰⁵.

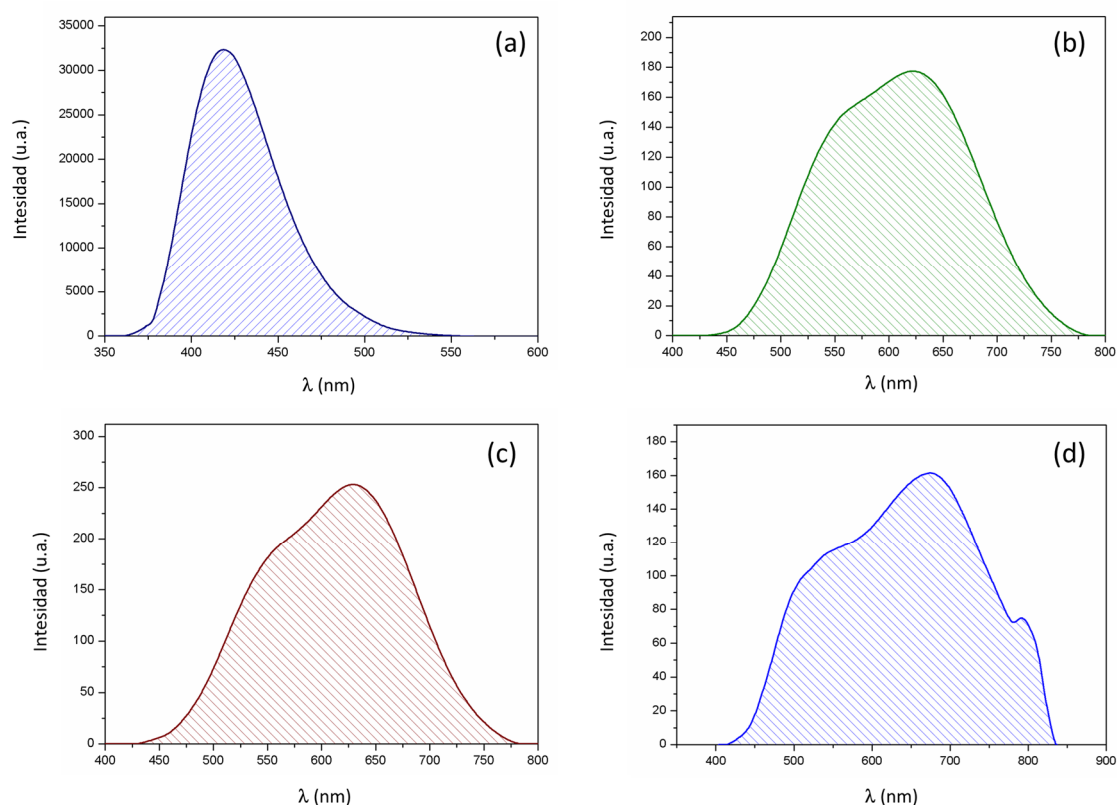


Figura 3.3.24. Espectros de emisión del salicilato sódico (a) y de los polímeros **6** (b), **7** (c) y **8** (d) en estado sólido a temperatura ambiente (λ_{exc} = 350 nm) y área de emisión calculada (Δx).

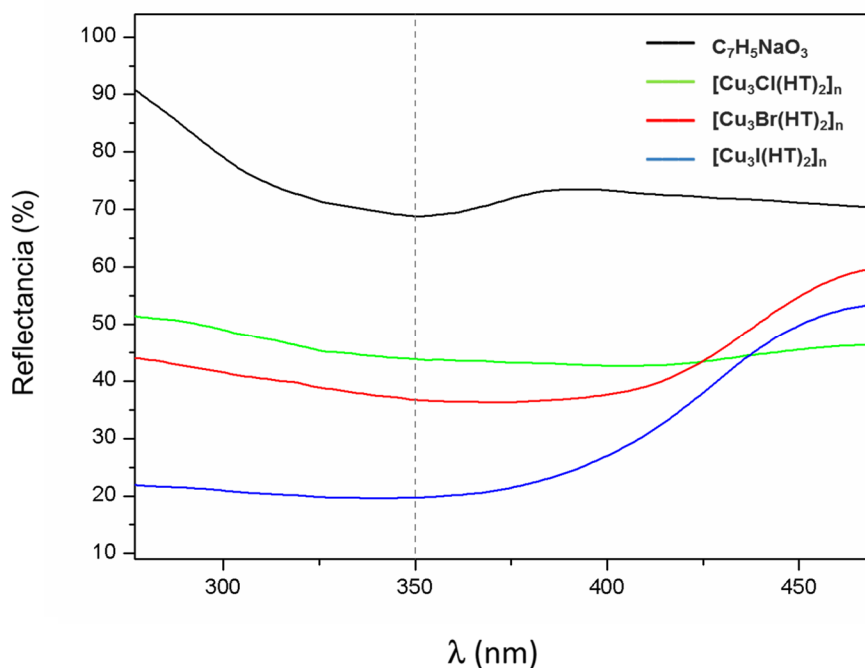


Figura 3.3.25. Espectros de reflectancia difusa UV-vis del salicilato sódico ($C_7H_5NaO_3$) y de los compuestos $[Cu_3X(HT)_2]_n$ ($X= Cl, Br, I$) a temperatura ambiente.

De esta forma, conociendo el valor de la reflectancia difusa de los compuestos (r_x) y el del patrón (r_{st}) para la longitud de onda de excitación empleada, y calculando el área de emisión de cada compuesto (Δ_x) y del patrón (Δ_{st}), tras la corrección de la línea base en los espectros de emisión, es posible obtener el valor del rendimiento cuántico mediante la siguiente ecuación:

$$\Phi_x = \frac{1-r_{st}}{1-r_x} \cdot \frac{\Delta_x}{\Delta_{st}} \cdot \Phi_{st}$$

En la tabla 3.3.7 se recogen los valores de rendimiento cuántico calculados para los polímeros **6-8**, obtenidos a partir de los correspondientes espectros de emisión (figuras 3.3.24) y de reflectancia difusa (figura 3.3.25) de los mismos. Dichos valores siguen la tendencia $\Phi_{Br} > \Phi_{Cl} > \Phi_I$, estando dichos valores dentro del mismo orden de magnitud.

	$\Phi_{350\text{nm}}$ (%)
$[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{HT})_2]_n$	0.51
$[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{HT})_2]_n$	0.62
$[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$	0.46

Tabla 3.3.7. Valores del rendimiento cuántico (Φ) de los compuestos **6-8** a temperatura ambiente ($\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$).

En la bibliografía existe un gran número de complejos de cobre(I) cuyo rendimiento cuántico ha sido determinando^{17, 106-108}, mostrando en algunas ocasiones, valores próximos al 100%, por lo que han sido investigados por su potencial uso en la fabricación de OLEDs¹⁰⁹⁻¹¹¹. Mayoritariamente, el estudio de las propiedades luminiscentes y la determinación del rendimiento cuántico de compuestos de cobre(I) han sido llevados a cabo en complejos moleculares. Algunos de los sistemas más estudiados son aquellos basados en la combinación de ligandos N-heterocíclicos, haluros y/o fosfinas, pudiendo tratarse de clústers, dímeros o complejos monometálicos^{88, 112-115}. Una de las familias de complejos más estudiada la componen los clústers tipo $\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4$, donde los compuestos de iodo presentan un mayor rendimiento cuántico de luminiscencia que los análogos con cloro y bromo⁶². En el caso de los polímeros de coordinación con cobre(I), son escasos los ejemplos donde se ha determinado el rendimiento cuántico, obteniendo valores, en general, sustancialmente más bajos ($\Phi < 1\%$)⁸². Recientemente, se ha publicado un trabajo donde se han investigado las propiedades luminiscentes de algunos polímeros de coordinación basados en haluros de cobre(I) y diferentes ligandos N-heterocíclicos bidentados, llevándose a cabo la determinación del rendimiento cuántico con valores situados entre 0.02 y 1.49%¹¹⁶.

En nuestro caso, los valores calculados para los compuestos **6-7** se sitúan dentro de este rango. Dichos valores, junto con las propiedades luminiscentes anteriormente descritas, permiten considerar a esta familia de compuestos, y en particular al polímero **8**, materiales emisivos con potenciales aplicaciones.

3.4. CONCLUSIONES

- Las reacciones entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el ácido 4-mercaptobenzoico, bajo condiciones solvotermales, han dado lugar a la síntesis de los polímeros de coordinación **1-4**, habiéndose comprobado como el disolvente empleado resulta determinante en la formación de los diferentes productos. La presencia del grupo ácido, más reactivo, junto con el grupo tiol, resulta propicia para que diferentes procesos químicos tengan lugar bajo estas condiciones, dando lugar a la formación *in situ* de nuevos ligandos.

- Asimismo, gracias al uso de métodos solvotermales ha sido posible la formación de cristales de los compuestos **1-3**. Los polímeros **1** y **3** constituyen los primeros ejemplos de polímeros tipo $[\text{Cu}(\text{SR})]_n$ cuya estructura ha sido determinada a partir de los datos de difracción de rayos X de monocristal.

- Las propiedades eléctricas de los compuestos $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**) se han investigado, obteniendo valores de conductividad eléctrica de entre 10^{-9} y $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, típicos de semiconductores, lo que implica una gran diferencia en cuanto al comportamiento conductor dentro de esta familia de compuestos. Según los cálculos teóricos llevados a cabo, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), para los compuestos $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**), estos polímeros son semiconductores, ajustándose los valores del gap obtenidos a los valores de conductividad observados experimentalmente. Además, el valor de conductividad eléctrica ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) y la naturaleza semiconductora del polímero $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, han sido establecidos en base a dichos cálculos teóricos, y la medida de la conductividad a temperatura variable, estando en discrepancia con los estudios publicados con anterioridad sobre ese compuesto.

- El estudio de las propiedades luminiscentes de los compuestos $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$, $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) y $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**) indica una gran diversidad en cuanto a la intensidad y energía de emisión de los mismos, encontrando polímeros con una elevada intensidad de emisión, de baja energía ($[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ y $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**)), con una intensidad de emisión menor a energías mayores ($[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**)) y con una muy baja emisión ($[\text{Cu}(\text{HT})]_n$).

- El estudio de la reactividad de los haluros de Cu(I) frente al tiofenol y el 4-mercaptofenol, ha permitido la síntesis de nuevos polímeros de coordinación mono (**5**) y bidimensionales (**6-8**), respectivamente.

- En el caso del polímero $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$ (**5**), se ha encontrado que en acetonitrilo, este compuesto se encuentra en equilibrio con el polímero $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$, estando favorecida la formación de **5** cuando la concentración de CuI es mayor. El polímero **5** presenta una conductividad eléctrica estimada en $1 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, que sugiere un comportamiento semiconductor. Asimismo, este compuesto muestra débil emisión en la región de alta energía.

- Mediante el uso de técnicas solvotermiales, se han obtenido los polímeros $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**; I , **8**), tratándose de compuestos altamente luminiscentes que presentan termocromismo. En particular, el compuesto **8** muestra un mayor desplazamiento termocrómico, y emisión en el infrarrojo cercano. Además de una estabilidad térmica aceptable, estos compuestos presentan valores de conductividad eléctrica típicos de semiconductores (10^{-7} - $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), lo que los convierte en materiales multifuncionales.

3.5. BIBLIOGRAFÍA

1. Gimeno, M. C., *Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*. Capítulo 2: Thiolates, Selenolates, and Tellurolates, The Royal Society of Chemistry: 2013; Vol. 1, pp 37-93.
2. Zhu, Y.; Qian, H.; Zhu, M.; Jin, R., Thiolate-protected Au_n nanoclusters as catalysts for selective oxidation and hydrogenation processes. *Advanced Materials* **2010**, 22, 1915-1920.
3. Akola, J.; Walter, M.; Whetten, R. L.; Häkkinen, H.; Grönbeck, H., On the structure of thiolate-protected Au₂₅. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 3756-3757.
4. AbdulHalim, L. G.; Kothalawala, N.; Sinatra, L.; Dass, A.; Bakr, O. M., Neat and complete: Thiolate-ligand exchange on a silver molecular nanoparticle. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 15865-15868.
5. Effenberger, F.; Sulca, M.; Machini, M. T.; Couto, R.; Kiyohara, P.; Machado, G.; Rossi, L., Copper nanoparticles synthesized by thermal decomposition in liquid phase: the influence of capping ligands on the synthesis and bactericidal activity. *J Nanopart Res* **2014**, 16, 1-10.
6. Hakkinen, H., The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nat Chem* **2012**, 4, 443-455.
7. Amalric, J.; Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Ponche, A.; Sotto, A.; Lavigne, J.-P., Phosphonate monolayers functionalized by silver thiolate species as antibacterial nanocoatings on titanium and stainless steel. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 141-149.
8. Shaw, C. F., Gold-based therapeutic agents. *Chemical Reviews* **1999**, 99, 2589-2600.
9. Pacheco, E. A.; Tiekink, E. R. T.; Whitehouse, M. W., *Gold Chemistry*. Capítulo 6: Gold compounds and their applications in medicine, Wiley-VCH: 2009; pp 283-319.
10. Allen, F., The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B* **2002**, 58, 380-388.
11. Li, B.; Huang, R.-W.; Qin, J.-H.; Zang, S.-Q.; Gao, G.-G.; Hou, H.-W.; Mak, T. C. W., Thermochromic luminescent nest-like silver thiolate cluster. *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, 12416-12420.
12. Tang, X.-Y.; Li, H.-X.; Chen, J.-X.; Ren, Z.-G.; Lang, J.-P., Synthetic and structural chemistry of groups 11 and 12 metal complexes of the zwitterionic ammonium thiolate ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, 2026-2049.
13. Wing-Wah Yam, V.; Kam-Wing Lo, K.; Kit-Mai Fung, W.; Wang, C.-R., Design of luminescent polynuclear copper(I) and silver(I) complexes with chalcogenides and acetylides as the bridging ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 171, 17-41.
14. Yam, V. W.-W.; Lam, C.-H.; Fung, W. K.-M.; Cheung, K.-K., Syntheses, photophysics, and photochemistry of trinuclear copper(I) thiolate and hexanuclear copper(I) selenolate complexes: X-ray crystal structures of [Cu₆(μ-dppm)₄(μ₃-SePh)₄](BF₄)₂ and [Cu₆(μ-(Ph₂P)₂NH)₄(μ₃-SePh)₄](BF₄)₂. *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 3435-3442.
15. Hu, B.; Su, C.-Y.; Fenske, D.; Fuhr, O., Synthesis, characterization and optical properties of a series of binuclear copper chalcogenolato complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, 419, 118-123.
16. Langer, R.; Yadav, M.; Weinert, B.; Fenske, D.; Fuhr, O., Luminescence in functionalized copper thiolate clusters – synthesis and structural effects. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013, 3623-3631.
17. Osawa, M., Highly efficient blue-green delayed fluorescence from copper(I) thiolate complexes: luminescence color alteration by orientation change of the aryl ring. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1801-1803.

18. Zhang, Y.; Xia, T.; Yu, K. M.; Zhang, F.; Yang, H.; Liu, B.; An, Y.; Yin, Y.; Chen, X., Facile synthesis of $[\text{Cu}(\text{SCH}_3)]_\infty$ Nanowires with high charge mobility. *ChemPlusChem* **2014**, 79, 559-563.
19. Henkel, G.; Krebs, B., Metallothioneins: Zinc, cadmium, mercury, and copper thiolates and selenolates mimicking protein active site features – Structural aspects and biological implications. *Chemical Reviews* **2004**, 104, 801-824.
20. Pushie, M. J.; Zhang, L.; Pickering, I. J.; George, G. N., The fictile coordination chemistry of cuprous-thiolate sites in copper chaperones. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2012**, 1817, 938-947.
21. Rauser, W. E., Phytochelatins. *Annual Review of Biochemistry* **1990**, 59, 61-86.
22. Knotter, D. M.; Grove, D. M.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; Van Koten, G., A new class of organocopper and organocuprate compounds derived from copper(I) arenethiolates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 3400-3410.
23. van Klaveren, M.; Persson, E. S. M.; del Villar, A.; Grove, D. M.; Bäckvall, J.-E.; van Koten, G., Chiral arenethiolatocopper(I) catalyzed substitution reactions of acyclic allylic substrates with Grignard reagents. *Tetrahedron Letters* **1995**, 36, 3059-3062.
24. Klaveren, M. v.; Lambert, F.; Eijkelkamp, D. J. F. M.; Grove, D. M.; van Koten, G., Arenethiolatocopper(I) complexes as homogeneous catalysts for Michael addition reactions. *Tetrahedron Letters* **1994**, 35, 6135-6138.
25. Janssen, M. D.; Grove, D. M.; Koten, G. V., *Progress in Inorganic Chemistry*. Copper(I), lithium, and magnesium thiolate complexes: An overview with due mention of selenolate and tellurolate analogues and related silver(I) and gold(I) species, John Wiley & Sons: 2007; pp 97-149.
26. Yoshikai, N.; Nakamura, E., Mechanisms of nucleophilic organocopper(I) reactions. *Chemical Reviews* **2012**, 112, 2339-2372.
27. Schneider, S.; Roberts, J. A. S.; Salata, M. R.; Marks, T. J., Mixed diketonate thiolate copper(I) precursors for materials synthesis: Control of Cu_2S -forming thermolysis pathways by manipulating lewis acid and base cluster building blocks. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 1733-1736.
28. Schneider, S.; Dzudza, A.; Raudaschl-Sieber, G.; Marks, T. J., Copper(I) tert-butylthiolato clusters as single-source precursors for high-quality chalcocite thin films: Precursor chemistry in solution and the solid state. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 2768-2779.
29. Schneider, S.; Yang, Y.; Marks, T. J., Growth of highly oriented chalcocite thin films on glass by aerosol-assisted spray pyrolysis using a new single-source copper thiolate precursor. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 4286-4288.
30. Baumgartner, M.; Schmalle, H.; Dubler, E., Synthesis, characterization and crystal structure of copper(I) thiolates: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+]_2[\text{Cu}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-)_6] \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ and $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+][\text{Cu}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-)_8]$. *Polyhedron* **1990**, 9, 1155-1164.
31. Parish, R. V.; Salehi, Z.; Pritchard, R. G., Five-coordinate sulfur in a polymeric copper(I) thiolate complex. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36, 251-253.
32. Salehi, Z.; V. Parish, R.; G. Pritchard, R., A polymeric cationic copper(I) complex involving a quadruply bridging, zwitterionic thiolate ligand: $\{[\text{Cu}_8\text{Cl}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2\}$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 4241-4246.
33. Fujisawa, K.; Imai, S.; Kitajima, N.; Moro-oka, Y., Preparation, spectroscopic characterization, and molecular structure of copper(I) aliphatic thiolate complexes. *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 168-169.

34. G. Prichard, R.; V. Parish, R.; Salehi, Z., Self-assembling copper(I) clusters involving electron-deficient, quadruply bridging thiolate ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 243-250.
35. Sandhyarani, N.; Pradeep, T., An investigation of the structure and properties of layered copper thiolates. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, 1294-1299.
36. Espinet, P.; Lequerica, M. C.; Martín-Alvarez, J. M., Synthesis, structural characterization and mesogenic behavior of copper(I) n-alkylthiolates. *Chemistry – A European Journal* **1999**, 5, 1982-1986.
37. Baumgartner, M.; Schmalle, H.; Baerlocher, C., Synthesis, Characterization, and crystal structure of three homoleptic copper(I) Thiolates: $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{S}))_\infty$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+]_2[\text{Cu}_5(\text{CH}_3\text{S}^-)_7]\cdot\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, and $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+]_2[\text{Cu}_4(\text{CH}_3\text{S}^-)_6\cdot\text{CH}_4\text{O}]$. *Journal of Solid State Chemistry* **1993**, 107, 63-75.
38. Schrauzer, G. N.; Prakash, H., Synthesis and electrical properties of transition metal mercaptides of 1,4-dimercaptobenzene. *Inorganic Chemistry* **1975**, 14, 1200-1204.
39. Che, C.-M.; Li, C.-H.; Chui, S. S.-Y.; Roy, V. A. L.; Low, K.-H., Homoleptic copper(I) arylthiolates as a new class of p-type charge carriers: Structures and charge mobility studies. *Chemistry-a European Journal* **2008**, 14, 2965-2975.
40. Low, K.-H.; Roy, V. A. L.; Chui, S. S.-Y.; Chan, S. L.-F.; Che, C.-M., Highly conducting two-dimensional copper(I) 4-hydroxythiophenolate network. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7328-7330.
41. Kohner-Kerten, A.; Tshuva, E. Y., Preparation and X-ray characterization of two-coordinate Cu(I) complex of aliphatic thiolato ligand: Effect of steric bulk on coordination features. *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 693, 2065-2068.
42. Xu, H.; Yip, J. H. K., Novel luminescent tetranuclear and pentanuclear copper(I)-dithiolates. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 4492-4494.
43. Knotter, D. M.; Blasse, G.; Van Vliet, J. P. M.; Van Koten, G., Luminescence of copper(I) arenethiolates and its relation to copper(I) luminescence in other complexes. *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, 2196-2201.
44. Zhao, H.; Qu, Z.-R.; Ye, H.-Y.; Xiong, R.-G., In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties. *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 84-100.
45. Chen, X.-M.; Tong, M.-L., Solvothermal in situ metal/ligand reactions: A new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry. *Accounts of Chemical Research* **2006**, 40, 162-170.
46. Zhang, X.-M., Hydro(solvo)thermal in situ ligand syntheses. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 1201-1219.
47. Deng, D.; Guo, H.; Kang, G.; Ma, L.; He, X.; Ji, B., In situ generation of functionality in a reactive binicotinic-acid-based ligand for the design of multi-functional copper(II) complexes: syntheses, structures and properties. *CrystEngComm* **2015**, 17, 1871-1880.
48. Zhu, H.-B.; Gou, S.-H., In situ construction of metal-organic sulfur-containing heterocycle frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255, 318-338.
49. Murugavel, R.; Baheti, K.; Anantharaman, G., Reactions of 2-mercaptobenzoic acid with divalent alkaline earth metal ions: Synthesis, spectral studies, and single-crystal X-ray structures of calcium, strontium, and barium complexes of 2,2'-dithiobis(benzoic acid). *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 6870-6878.
50. Li, F.; Xu, L.; Bi, B.; Liu, X.; Fan, L., 1D lanthanide(III) coordination polymers with disulfide ligand generated in situ. *CrystEngComm* **2008**, 10, 693-698.

51. Rowland, C. E.; Belai, N.; Knope, K. E.; Cahill, C. L., Hydrothermal synthesis of disulfide-containing uranyl compounds: In situ ligand synthesis versus direct assembly. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 1390-1398.
52. Humphrey, S. M.; Mole, R. A.; Rawson, J. M.; Wood, P. T., Hydrothermal synthesis and magnetic properties of novel Mn(II) and Zn(II) materials with thiolato-carboxylate donor ligand frameworks. *Dalton Transactions* **2004**, 1670-1678.
53. Smith, R. C.; Reed, V. D.; Hill, W. E., Oxidation of thiols by copper(II). *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1994**, *90*, 147-154.
54. Rowland, C. E.; Cantos, P. M.; Toby, B. H.; Frisch, M.; Deschamps, J. R.; Cahill, C. L., Controlling disulfide bond formation and crystal growth from 2-mercaptobenzoic Acid. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 1370-1374.
55. Xie, L.; Liu, S.; Gao, B.; Zhang, C.; Sun, C.; Li, D.; Su, Z., A three-dimensional porous metal-organic framework with the rutile topology constructed from triangular and distorted octahedral building blocks. *Chem. Commun.* **2005**, 2402-2404.
56. Chen, W.; Wang, J.-Y.; Chen, C.; Yue, Q.; Yuan, H.-M.; Chen, J.-S.; Wang, S.-N., Photoluminescent metal-organic polymer constructed from trimetallic clusters and mixed carboxylates. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 944-946.
57. Du, M.; Zhang, Z.-H.; Zhao, X.-J.; Xu, Q., Modulated preparation and structural diversification of ZnII and CdII metal-organic frameworks with a versatile building block 5-(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5785-5792.
58. Earl, L. D.; Patrick, B. O.; Wolf, M. O., Synthesis, structure, and luminescent properties of oligothiophene-containing metal-organic frameworks. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 5801-5808.
59. Hawxwell, S. M.; Brammer, L., Solvent hydrolysis leads to an unusual Cu(II) metal-organic framework. *CrystEngComm* **2006**, *8*, 473-476.
60. Paul, C.; Srikrishnan, T., Crystal and molecular structure of dibenzoyl disulfide. *Journal of Chemical Crystallography* **2004**, *34*, 211-217.
61. Knotter, D. M.; van Koten, G.; van Maanen, H. L.; Grove, D. M.; Spek, A. L., A novel trimeric chiral copper(I) thiophenolate with intramolecular coordination. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, *28*, 341-342.
62. Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J., Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 3625-3648.
63. Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W.; Wang, C.-R.; Cheung, K.-K., Synthesis, photophysics, and transient absorption spectroscopic studies of luminescent copper(I) chalcogenide complexes. Crystal structure of $[\text{Cu}_4(\mu\text{-dtpm})_4(\mu_4\text{-S})](\text{PF}_6)_2$ {dtpm = bis[bis(4-methylphenyl)phosphino]methane}. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 4666-4672.
64. Sabin, F.; Ryu, C. K.; Ford, P. C.; Vogler, A., Photophysical properties of hexanuclear copper(I) and silver(I) clusters. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1941-1945.
65. Peng, R.; Li, M.; Li, D., Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1-18.
66. Graham, P. M.; Pike, R. D.; Sabat, M.; Bailey, R. D.; Pennington, W. T., Coordination polymers of copper(I) halides. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5121-5132.
67. Li, D.; Shi, W.-J.; Hou, L., Coordination polymers of copper(I) halides and neutral heterocyclic thiones with new coordination modes. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3907-3913.
68. Hu, S.; Tong, M.-L., Rational design and construction of the first tetrahedral net with photoluminescent Cu_4I_4 cubane cluster as the tetrahedral node. *Dalton Transactions* **2005**, 1165-1167.

69. Li, R.-Z.; Li, D.; Huang, X.-C.; Qi, Z.-Y.; Chen, X.-M., A photoluminescent polymeric chain complex: synthesis and structure of $[(PPh_3)_2Cu_2(\mu-I)_2(\mu-4,4'-bpy)]_n$. *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6*, 1017-1019.
70. Araki, H.; Tsuge, K.; Sasaki, Y.; Ishizaka, S.; Kitamura, N., Luminescence ranging from red to blue: A Series of copper(I)-halide complexes having rhombic $\{Cu_2(\mu-X)_2\}$ (X = Br and I) Units with N-Heteroaromatic Ligands. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9667-9675.
71. Zhang, J.-P.; Lin, Y.-Y.; Huang, X.-C.; Chen, X.-M., Copper(I) 1,2,4-triazolates and related complexes: Studies of the solvothermal ligand reactions, network topologies, and photoluminescence properties. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5495-5506.
72. Harvey, P. D.; Knorr, M., Luminescent coordination polymers built upon Cu_4X_4 (X=Br,I) clusters and mono- and dithioethers. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 808-826.
73. Knorr, M.; Pam, A.; Khatyr, A.; Strohmman, C.; Kubicki, M. M.; Rousselin, Y.; Aly, S. M.; Fortin, D.; Harvey, P. D., Reactivity of CuI and CuBr toward Et_2S : a reinvestigation on the self-assembly of luminescent copper(I) coordination polymers. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 5834-5844.
74. Yan, C.-F.; Jiang, F.-L.; Chen, L.; Feng, R.; Li, N.; Hong, M.-C., A red luminescent organic-inorganic hybrid network with double-stranded zigzag $[Cu_4I_4]_n$ chains. *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13*, 191-194.
75. Kitada, N.; Ishida, T., Polymeric one- and two-dimensional copper(I) iodide complexes showing photoluminescence tunable by azaaromatic ligands. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8035-8040.
76. Vitale, M.; Ford, P. C., Luminescent mixed ligand copper(I) clusters $(CuI)_n(L)_m$ (L=pyridine, piperidine): thermodynamic control of molecular and supramolecular species. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *219-221*, 3-16.
77. Vitale, M.; Palke, W. E.; Ford, P. C., Origins of the double emission of the tetranuclear copper(I) cluster $Cu_4I_4(pyridine)_4$: an ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 8329-8336.
78. Kyle, K. R.; DiBenedetto, J.; Ford, P. C., Dual photoemissions from the room temperature solutions of the tetranuclear copper(I) clusters $Cu_4I_4(py-X)_4$ (py-X = substituted pyridine). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 714-715.
79. Yu, Y.; Zhang, X.-M.; Ma, J.-P.; Liu, Q.-K.; Wang, P.; Dong, Y.-B., Cu(I)-MOF: naked-eye colorimetric sensor for humidity and formaldehyde in single-crystal-to-single-crystal fashion. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1444-1446.
80. Lefebvre, J.; Batchelor, R. J.; Leznoff, D. B., $Cu[Au(CN)_2]_2(DMSO)_2$: Golden polymorphs that exhibit vapochromic behavior. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 16117-16125.
81. Cariati, E.; Bu, X.; Ford, P. C., Solvent- and vapor-induced isomerization between the luminescent solids $[CuI(4-pic)]_4$ and $[CuI(4-pic)]_\infty$ (pic = methylpyridine). The structural basis for the observed luminescence vapochromism. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 3385-3391.
82. Royzman, D.; Noviello, A.; Henline, K.; Pike, R.; Killarney, J.; Patterson, H.; Crawford, C.; Assefa, Z., Structure, Luminescence, and vapochromism of bridged cationic copper(I) dimers and polymers. *J Inorg Organomet Polym* **2014**, *24*, 66-77.
83. Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J., Recent advances in mechanochromic luminescent metal complexes. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 3376-3390.
84. Wen, T.; Zhou, X.-P.; Zhang, D.-X.; Li, D., Luminescent mechanochromic porous coordination polymers. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 644-648.

85. Wen, T.; Zhang, D.-X.; Liu, J.; Lin, R.; Zhang, J., A multifunctional helical Cu(I) coordination polymer with mechanochromic, sensing and photocatalytic properties. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5660-5662.
86. Benito, Q.; Maurin, I.; Cheisson, T.; Nocton, G.; Fargues, A.; Garcia, A.; Martineau, C.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Perruchas, S., Mechanochromic luminescence of copper iodide clusters. *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21, 5892-5897.
87. Tard, C.; Perruchas, S.; Maron, S.; Le Goff, X. F.; Guillen, F.; Garcia, A.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Thermochromic luminescence of sol-gel films based on copper iodide clusters. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 7010-7016.
88. Perruchas, S.; Tard, C.; Le Goff, X. F.; Fargues, A.; Garcia, A.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Thermochromic luminescence of copper iodide clusters: The case of phosphine ligands. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 10682-10692.
89. Yadav, A.; Srivastava, A. K.; Balamurugan, A.; Boomishankar, R., A cationic copper(I) iodide cluster MOF exhibiting unusual ligand assisted thermochromism. *Dalton Transactions* **2014**, 43, 8166-8169.
90. Deshmukh, M. S.; Yadav, A.; Pant, R.; Boomishankar, R., Thermochromic and mechanochromic luminescence upolung in isostructural metal-organic frameworks based on Cu₆I₆ clusters. *Inorganic Chemistry* **2015**, 54, 1337-1345.
91. Perruchas, S.; Goff, X. F. L.; Maron, S.; Maurin, I.; Guillen, F.; Garcia, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Mechanochromic and thermochromic luminescence of a copper iodide cluster. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 10967-10969.
92. Dias, H. V. R.; Diyabalanage, H. V. K.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Franzman, M. A.; Omary, M. A., Bright phosphorescence of a trinuclear copper(I) complex: Luminescence thermochromism, solvatochromism, and "concentration luminochromism". *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 12072-12073.
93. Wang, X.-d.; Wolfbeis, O. S.; Meier, R. J., Luminescent probes and sensors for temperature. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 7834-7869.
94. Cauzzi, D.; Pattacini, R.; Delferro, M.; Dini, F.; Di Natale, C.; Paolesse, R.; Bonacchi, S.; Montalti, M.; Zaccaroni, N.; Calvaresi, M.; Zerbetto, F.; Prodi, L., Temperature-Dependent Fluorescence of Cu₅ Metal Clusters: A molecular thermometer. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 9662-9665.
95. Bai, S.-Q.; Jiang, L.; Young, D. J.; Hor, T. S. A., Luminescent [Cu₄I₄] aggregates and [Cu₃I₃]-cyclic coordination polymers supported by quinolyl-triazoles. *Dalton Transactions* **2015**, 44, 6075-6081.
96. Sun, D.; Yuan, S.; Wang, H.; Lu, H.-F.; Feng, S.-Y.; Sun, D.-F., Luminescence thermochromism of two entangled copper-iodide networks with a large temperature-dependent emission shift. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6152-6154.
97. Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin/Cummings Publishing Company: 1978.
98. Janiak, C., A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 3885-3896.
99. Givaja, G.; Amo-Ochoa, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Zamora, F., Electrical conductive coordination polymers. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 115-147.
100. Achilefu, S., The insatiable quest for near-infrared fluorescent probes for molecular imaging. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 9816-9818.
101. Shan, X.-C.; Jiang, F.-L.; Yuan, D.-Q.; Wu, M.-Y.; Zhang, S.-Q.; Hong, M.-C., The unusual thermochromic NIR luminescence of Cu(I) clusters: tuned by Cu-Cu interactions and packing modes. *Dalton Transactions* **2012**, 41, 9411-9416.

102. Shan, X.-c.; Jiang, F.-l.; Yuan, D.-q.; Zhang, H.-b.; Wu, M.-y.; Chen, L.; Wei, J.; Zhang, S.-q.; Pan, J.; Hong, M.-c., A multi-metal-cluster MOF with Cu₄I₄ and Cu₆S₆ as functional groups exhibiting dual emission with both thermochromic and near-IR character. *Chemical Science* **2013**, *4*, 1484-1489.
103. Yue, C.; Yan, C.; Feng, R.; Wu, M.; Chen, L.; Jiang, F.; Hong, M., A polynuclear d10–d10 metal complex with unusual near-infrared luminescence and high thermal stability. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2873-2879.
104. Bril, A.; de Jager-Veenis, A. W., Quantum efficiency standard for ultraviolet and visible excitation. *Journal of The Electrochemical Society* **1976**, *123*, 396-398.
105. Wrighton, M. S.; Ginley, D. S.; Morse, D. L., Technique for the determination of absolute emission quantum yields of powdered samples. *The Journal of Physical Chemistry* **1974**, *78*, 2229-2233.
106. Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Igawa, S.; Yashima, M., Application of three-coordinate copper(I) complexes with halide ligands in organic light-emitting diodes that exhibit delayed fluorescence. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 8369-8378.
107. Zhang, Q.; Chen, J.; Wu, X.-Y.; Chen, X.-L.; Yu, R.; Lu, C.-Z., Outstanding blue delayed fluorescence and significant processing stability of cuprous complexes with functional pyridine-pyrazolate diimine ligands. *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 6706-6710.
108. Bergmann, L.; Friedrichs, J.; Mydlak, M.; Baumann, T.; Nieger, M.; Bräse, S., Outstanding luminescence from neutral copper(I) complexes with pyridyl-tetrazolate and phosphine ligands. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6501-6503.
109. Che, G.; Su, Z.; Li, W.; Chu, B.; Li, M.; Hu, Z.; Zhang, Z., Highly efficient and color-tuning electrophosphorescent devices based on CuI complex. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 103511.
110. Zhang, Q.; Ding, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Xie, Z.; Jing, X.; Wang, F., Novel heteroleptic CuI complexes with tunable emission color for efficient phosphorescent light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 2983-2990.
111. Dumur, F., Recent advances in organic light-emitting devices comprising copper complexes: A realistic approach for low-cost and highly emissive devices? *Organic Electronics* **2015**, *21*, 27-39.
112. Igawa, S.; Hashimoto, M.; Kawata, I.; Yashima, M.; Hoshino, M.; Osawa, M., Highly efficient green organic light-emitting diodes containing luminescent tetrahedral copper(I) complexes. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 542-551.
113. Miller, A. J. M.; Dempsey, J. L.; Peters, J. C., Long-lived and efficient emission from mononuclear amidophosphine complexes of copper. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 7244-7246.
114. Zink, D. M.; Bächle, M.; Baumann, T.; Nieger, M.; Kühn, M.; Wang, C.; Kloppe, W.; Monkowius, U.; Hofbeck, T.; Yersin, H.; Bräse, S., Synthesis, structure, and characterization of dinuclear copper(I) halide complexes with P^N ligands featuring exciting photoluminescence properties. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 2292-2305.
115. Chakraborty, A.; Ramachandran, K. K.; Yamijala, S. S. R. K. C.; Pati, S. K.; Maji, T. K., A hexanuclear Cu(I) cluster supported by cuprophilic interaction: effects of aromatics on luminescence properties. *RSC Advances* **2014**, *4*, 35167-35170.
116. Pospisil, J.; Jess, I.; Nather, C.; Necas, M.; Taborsky, P., Luminescence properties of "double-stranded staircase" copper(I) halide coordination polymers with N-containing ligands. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 861-864.

CAPÍTULO 4: POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu Y Ag BASADOS EN LIGANDOS TIOAMIDA

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu Y Ag BASADOS EN LIGANDOS TIOAMIDA

4.1. INTRODUCCIÓN

Las tioamidas constituyen una clase de ligandos organosulfurados muy relevantes en la química de coordinación con metales de transición, principalmente por la gran versatilidad que presentan en sus modos de coordinación. Así, pueden actuar como ligando monodentado, quelato o puente a través de los átomos de S (ligando blando) y/o N (ligando duro), lo que ha dado lugar a compuestos con una enorme riqueza estructural¹⁻⁴. Dentro de este grupo, las tioamidas heterocíclicas forman una extensa familia de compuestos que ha sido ampliamente usada en la obtención de polímeros de coordinación con interesantes propiedades biológicas⁵, eléctricas⁶ y ópticas^{7, 8}. Sin embargo, las tioamidas primarias no heterocíclicas ($R-CSNH_2$) apenas han sido utilizadas como bloques de construcción en la obtención de nuevos sólidos supramoleculares, encontrándose muy pocos ejemplos de PCs basados en este tipo de ligandos⁹⁻¹³.

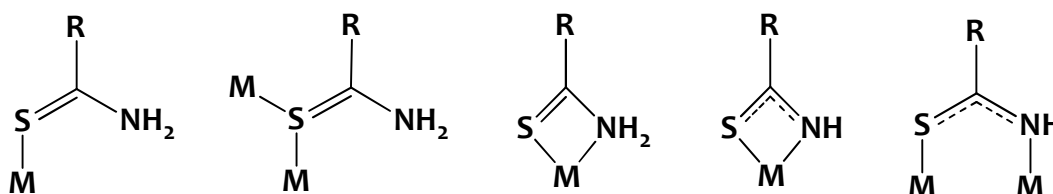


Figura 4.1.1. Modos de coordinación de tioamidas primarias no heterocíclicas en complejos con metales de transición, encontrados en la base de datos CSD¹⁴.

Tras una revisión en la base de datos estructurales de Cambridge (CSD)¹⁴, en la figura 4.1.1 se recogen los diferentes modos de coordinación encontrados en compuestos de metales de transición con presencia de este tipo de tioamidas como ligandos. Cabe destacar que, pese a que las tioamidas presentan una mayor acidez que las correspondientes amidas, gracias a la mayor capacidad del enlace $C=S$ para deslocalizar la carga negativa¹⁵, estas suelen actuar como ligando neutro, siendo infrecuente la formación de complejos con iones tioamidato¹⁶. Esta revisión revela que el azufre participa como átomo dador en todos los modos de coordinación encontrados,

siendo el modo de coordinación monodentado el más habitual. La tendencia de este tipo de ligandos a coordinarse mediante el azufre, puede favorecer una mayor deslocalización de la densidad de espín entre los centros metálicos a través de este átomo y por tanto resultar beneficiosa en términos de propiedades eléctricas y ópticas¹⁷. Además, el grupo tioamida presenta un momento dipolar elevado y una alta capacidad dadora para la formación de enlaces de hidrógeno¹⁸. De esta forma, la presencia de los grupos NH₂ libres puede jugar un papel clave en la organización supramolecular de los productos finales¹⁹.

Debido al carácter neutro y a la ausencia de reactividad acido-base del ligando en condiciones normales, la elección de las sales metálicas de partida es muy relevante, ya que la carga positiva introducida por el ion metálico necesita ser compensada. El empleo de haluros metálicos abre la posibilidad de que los iones halogenuro actúen como ligando puente, favoreciendo la formación de estructuras poliméricas basadas en unidades M_nX_n. Como se ha mencionado en el capítulo 2, compuestos de este tipo pueden presentar propiedades como conductividad²⁰ y luminiscencia²¹, tratándose en algunos casos de compuestos multifuncionales²².

Continuando con la búsqueda de nuevos polímeros de coordinación basados en metales del grupo 11 y ligandos organoazufrados, se han empleado tioamidas primarias no heterocíclicas, investigando su reactividad frente a los haluros de Cu(I) y Ag(I), y se han estudiado las propiedades físicas y químicas de los compuestos supramoleculares obtenidos. En este caso, se han seleccionado como bloques de construcción, la tioacetamida (TAA) y la ditiotereftalamida (DTTA), en virtud de su mayor simplicidad estructural y su disponibilidad.

En el presente capítulo se recoge el estudio de la reactividad de los haluros de Cu(I) y Ag(I) con la tioacetamida, investigando las propiedades de los compuestos formados (apartado 4.2). Debido al comportamiento observado en disolución del sistema CuX/TAA, se ha profundizado en la metodología para su procesabilidad y en el sistema CuI/TAA se han encontrado las condiciones para la obtención de láminas de espesor nanométrico (apartado 4.3). A su vez, se ha investigado el uso de la tioacetamida, junto con ligandos auxiliares N-dadores, habiendo sintetizado nuevos compuestos mixtos con interesantes propiedades ópticas (apartado 4.4). Finalmente, se ha llevado a cabo una introducción a la reactividad de la ditiotereftalamida frente al CuI, habiéndose obtenido PCPs con capacidad de intercambio de moléculas huésped (apartado 4.5).

4.2. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu Y Ag CON TIOACETAMIDA

4.2.1. INTRODUCCIÓN

Como punto de partida en el estudio de la química supramolecular de coordinación de las tioamidas primarias con metales del grupo 11 (Cu y Ag), se ha empleado la tioacetamida (TAA), ya que se trata de un ligando arquetípico dentro de esta familia de compuestos. Además de su sencillez estructural, la tioacetamida es un compuesto de fácil accesibilidad, incluso en escala industrial (tonelaje) y de bajo precio.

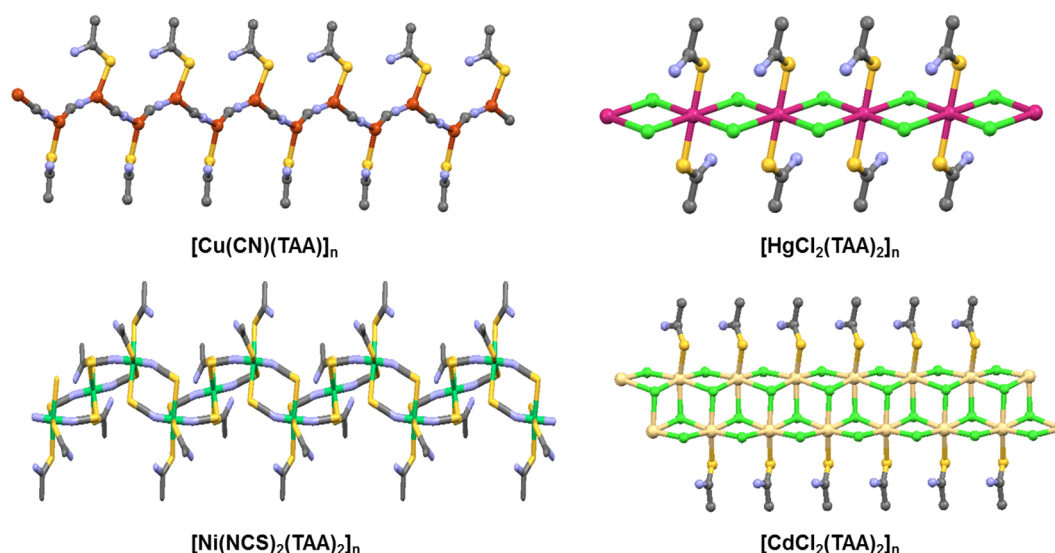


Figura 4.2.1. Estructuras cristalinas de los polímeros de coordinación con TAA encontrados en la base de datos CSD¹⁴.

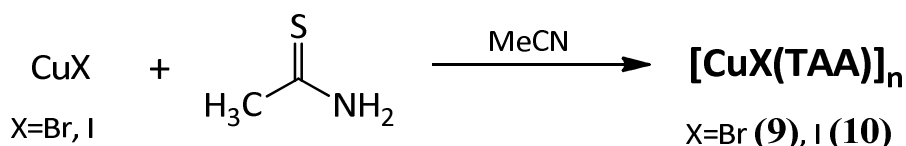
En la bibliografía solo se han encontrado cuatro polímeros de coordinación basados en el ligando tioacetamida (figura 4.2.1): $[\text{HgCl}_2(\text{TAA})_2]_n$ ¹⁰, $[\text{CdCl}_2(\text{TAA})_2]_n$ ¹¹, $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{TAA})_2]_n$ ⁹ y $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{TAA})]_n$ ¹². En todos ellos, el modo de coordinación de la TAA es monodentado, formando cadenas infinitas monodimensionales a través de enlaces M-X (X= Cl, CN, NCS). Sin embargo, en ninguno de estos casos se ha realizado un estudio de sus propiedades físicas.

En este apartado se aborda el estudio de la reactividad de los haluros de Cu(I) y Ag(I) frente a la tioacetamida, así como el estudio de las propiedades físicas y químicas de los polímeros de coordinación obtenidos.

4.2.2. SÍNTESIS

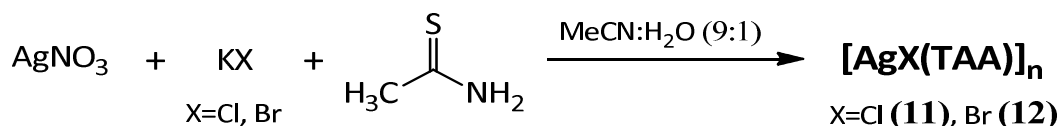
El estudio de la reactividad de la tioacetamida (TAA) frente a diferentes haluros de Cu(I) y Ag(I), ha permitido la obtención de cuatro nuevos polímeros de coordinación: $[\text{CuBr(TAA)}]_n$ (**9**), $[\text{CuI(TAA)}]_n$ (**10**), $[\text{AgCl(TAA)}]_n$ (**11**) y $[\text{AgBr(TAA)}]_n$ (**12**).

Así, la reacción directa entre la tioacetamida y los haluros cuprosos CuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) en acetonitrilo, a temperatura ambiente y en cantidades equimolares, tras reducir el volumen del disolvente a presión reducida, condujo en ambos casos a la precipitación de sólidos policristalinos caracterizados como $[\text{CuBr(TAA)}]_n$ (**9**) y $[\text{CuI(TAA)}]_n$ (**10**) respectivamente (esquema 4.2.1). Se obtuvieron monocristales de ambos por evaporación lenta o enfriamiento de disoluciones de los sólidos aislados en acetonitrilo.



Esquema 4.2.1. Reacciones llevadas a cabo en la síntesis de los polímeros **9** y **10**.

La reacción análoga con CuCl generó un precipitado policristalino caracterizado como el trímero $[\text{CuCl(TAA)}]_3$, descrito previamente²³. Al llevar a cabo las reacciones partiendo de los haluros de Cu(II) CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), se obtuvieron los mismos resultados, teniendo lugar la reducción de los iones metálicos en el proceso de síntesis.



Esquema 4.2.2. Reacciones llevadas a cabo en la síntesis de los polímeros **11** y **12**.

En la síntesis de los polímeros **11** y **12**, debido a la alta insolubilidad de los haluros de plata, se hizo reaccionar una disolución de AgNO_3 en acetonitrilo con una disolución de tioacetamida y el correspondiente haluro potásico en una mezcla $\text{MeCN:H}_2\text{O}$ (9:1) (esquema 4.2.2), dando lugar a los compuestos **11** y **12** como sólidos policristalinos. Se obtuvieron monocristales de ambos compuestos, por disolución en piridina, y difusión en éter. Cuando se llevó a cabo la misma reacción en presencia de KI se obtuvo un precipitado caracterizado como AgI, resultando infructuosos todos los intentos por sintetizar el polímero análogo con iodo.

4.2.3. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL

Estructura cristalina del compuesto $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$

La estructura cristalina de $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$ ha sido publicada anteriormente²⁴, incluyéndose en la memoria con fines comparativos. Su estructura molecular se basa en anillos hexagonales compuestos por tres átomos de Cu y tres átomos de azufre (Cu_3S_3). La coordinación de la tioacetamida tiene lugar únicamente a través del átomo de azufre, que actúa como doble puente asimétrico entre dos centros metálicos, (Cu-S 2.252 y 2.218 Å) y con ángulos Cu-S-Cu de 125.96° y S-Cu-S de 111.00° . Cada átomo de cobre completa su entorno de coordinación con un ligando cloruro terminal con una distancia de enlace Cu-Cl de 2.226 Å, adoptando una geometría trigonal ligeramente distorsionada (figura 4.2.2 izquierda). Las unidades $\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{TAA}_3$ se apilan en la dirección cristalográfica $[001]$ a una distancia de 3.557 Å, formando columnas que se empaquetan hexagonalmente (figura 4.2.2 derecha), estableciendo cada una de ellas enlaces de hidrógeno con seis unidades moleculares vecinas con una distancia $\text{N-H}\cdots\text{X}$ de 3.271 Å, tres a través de los grupos NH_2 , y las otras tres a través de los átomos de cloro.

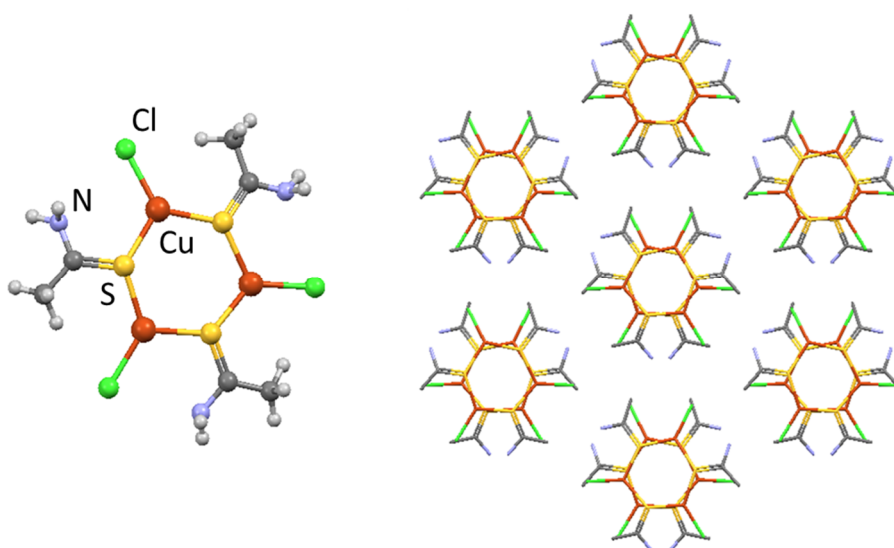


Figura 4.2.2. Unidad $\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{TAA}_3$ presente en el compuesto $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$ (izquierda); representación del empaquetamiento hexagonal de las columnas formadas por apilamiento de los anillos a lo largo de la dirección $[001]$ (derecha).

Estructura cristalina de los compuestos $[\text{CuX}(\text{TAA})]_n$ ($\text{X} = \text{Br}$, **9**; I , **10**)

Los compuestos **9** y **10** son isoestructurales y presentan una estructura basada en los mismos anillos hexagonales observados en $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$, pero en este caso los halógenos actúan como ligando puente entre dos átomos de cobre. De esta forma, los átomos de cobre adoptan un entorno de coordinación tetraédrico, estando rodeados por dos átomos de azufre de dos ligandos tioacetamida diferentes y dos átomos de haluro (figura 4.2.3 izquierda). Las uniones entre los átomos de cobre y los halogenuros dan lugar a cadenas $[\text{Cu-X}]_n$ a lo largo de la dirección $[001]$, que conectan las unidades Cu_3S_3 , generándose una estructura polimérica tridimensional (figura 4.2.3 derecha). Los valores de las distancias Cu-S y Cu-X, y la de los ángulos S-Cu-S y X-Cu-X, se recogen en la tabla 4.2.1.

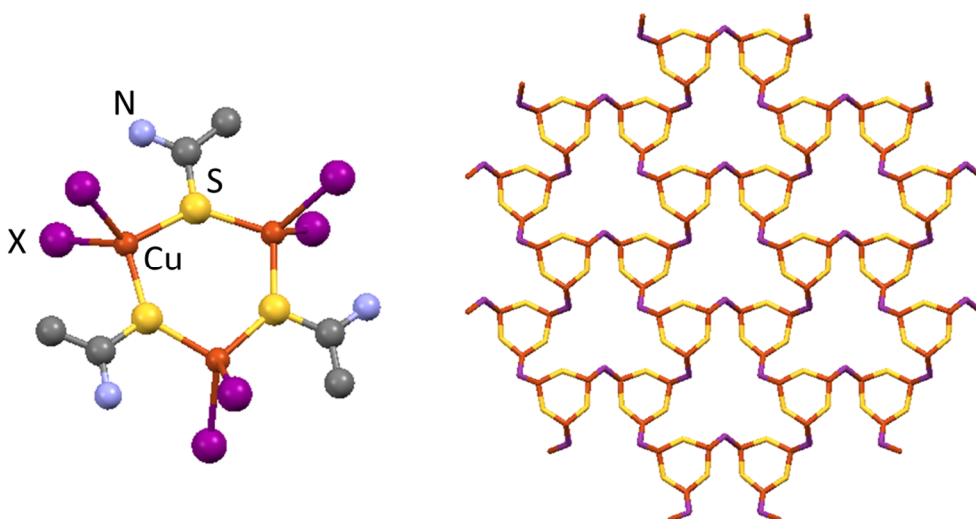


Figura 4.2.3. Anillos hexagonales (Cu_3TAA_3) presentes en **9** y **10** (izquierda); representación de la red hexagonal formada por estas unidades a través de los ligandos halogenuro (derecha).

Además, en ambos polímeros existen interacciones débiles de enlaces de hidrógeno entre los grupos NH_2 de la TAA y los ligandos haluro, con valores de distancias $\text{N-H}\cdots\text{X}$ comprendidos entre 3.444 y 3.680 Å para el compuesto **9** y entre 3.731 y 3.854 Å para el compuesto **10**.

	Distancias (Å)		Ángulos (°)	
	Cu-S	Cu-X	S-Cu-S	X-Cu-X
9	2.268	2.511		
	2.273	2.514	106.67	97.63
	2.274	2.549	106.70	97.69
	2.276	2.588	106.72	97.63
	2.277	2.591		
10	2.276			
	2.292	2.702	106.20	97.902

Tabla 4.2.1. Valores de las distancias y ángulos de enlace de los átomos de Cu en los polímeros **9** y **10**.

Estructura cristalina de los compuestos $[\text{AgXTAA}]_n$ (X= Br, **11**; I, **12**)

En los compuestos isoestructurales **11** y **12**, los átomos de plata, al igual que en los polímeros de cobre **9** y **10**, están coordinados a dos átomos de azufre de dos ligandos tioacetamida diferentes y a dos haluros, presentando una disposición tetraédrica. La diferencia está en que, en este caso, la coordinación de los dos tipos de ligando al centro metálico tiene lugar en direcciones perpendiculares dentro del mismo plano, lo que origina una red bidimensional paralela al plano (010). Dentro de esta red pueden distinguirse dos tipos de cadenas en zigzag: $[\text{Ag-X}]_n$ análogas a las encontradas en los polímeros de cobre **9** y **10**, a lo largo de la dirección [001] y $[\text{Ag-S}]_n$, formadas por los átomos de plata y azufre, que crecen en la dirección [100]. Estas cadenas se cruzan perpendicularmente, compartiendo los átomos de Ag, formando así redes poliméricas bidimensionales (figura 4.2.4). Los datos de distancias Ag-S, Ag-X y ángulos S-Ag-S y X-Ag-X de estas cadenas se recogen en la tabla 4.2.2.

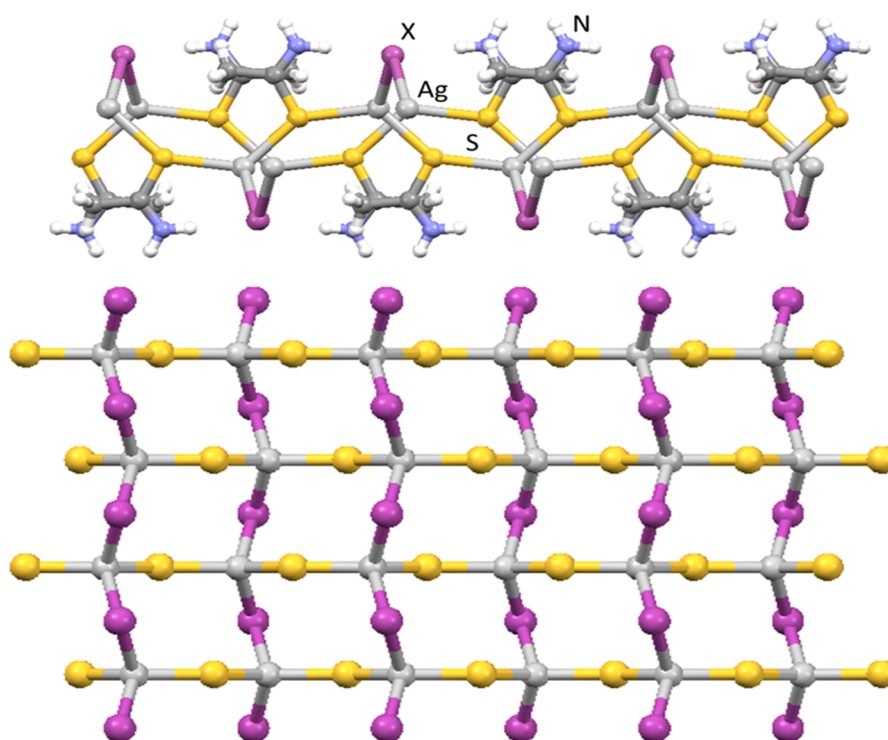


Figura 4.2.4. Representación de la estructura cristalina de los polímeros **11** y **12**. Vista de una lámina (arriba); vista de la red polimérica bidimensional formada por entrecruzamiento de las cadenas $[\text{Ag-X}]_n$ y $[\text{Ag-S}]_n$ (abajo).

	Distancias (Å)		Ángulos (°)	
	Ag-S	Ag-X	S-Ag-S	X-Ag-X
11	2.471 2.536	2.672	125.38	88.14
12	2.487 2.547	2.759 2.770	126.32	89.21

Tabla 4.2.2. Valores de las distancias y ángulos de enlace de Ag en los polímeros **11** y **12**.

Las láminas formadas tienen una altura de 8.280 Å y 8.161 Å separadas por una distancia de 0.712 Å y 0.830 Å para **11** y **12** respectivamente (figura 4.2.5). Estas láminas presentan interacciones intramoleculares débiles de enlaces de hidrógeno entre grupos NH_2 y halogenuros. Los valores de las distancias $\text{N-H}\cdots\text{X}$ son de 3.507 Å (**11**) y de 3.588 y 3.618 Å (**12**). Además, la estructura cristalina supramolecular de estos sólidos

se basa en interacciones intermoleculares del mismo tipo, estableciéndose enlaces de hidrógeno entre grupos NH_2 y halogenuros de diferentes láminas con distancias $\text{N-H}\cdots\text{X}$ de 3.409 Å (**11**) y 3.531 y 3.563 Å (**12**).

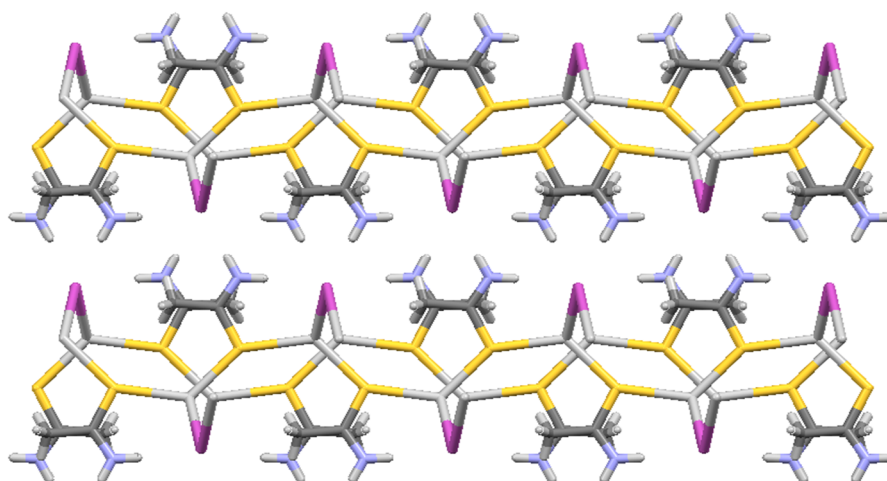


Figura 4.2.5. Vista del apilamiento de las láminas formadas por **11** y **12**.

4.2.4. PROPIEDADES FÍSICAS

4.2.4.1. Propiedades eléctricas

Se han medido las propiedades eléctricas de los compuestos **9-12** a temperatura ambiente, empleando el método de dos contactos, obteniéndose las correspondientes gráficas I/V (intensidad-voltaje) (figura 4.2.6). Los valores de conductividad obtenidos a partir de las gráficas I/V son: $3 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-9}$, $7 \cdot 10^{-6}$ y $2 \cdot 10^{-7}$ S·cm⁻¹ respectivamente, sugiriendo un comportamiento semiconductor en todos los casos.

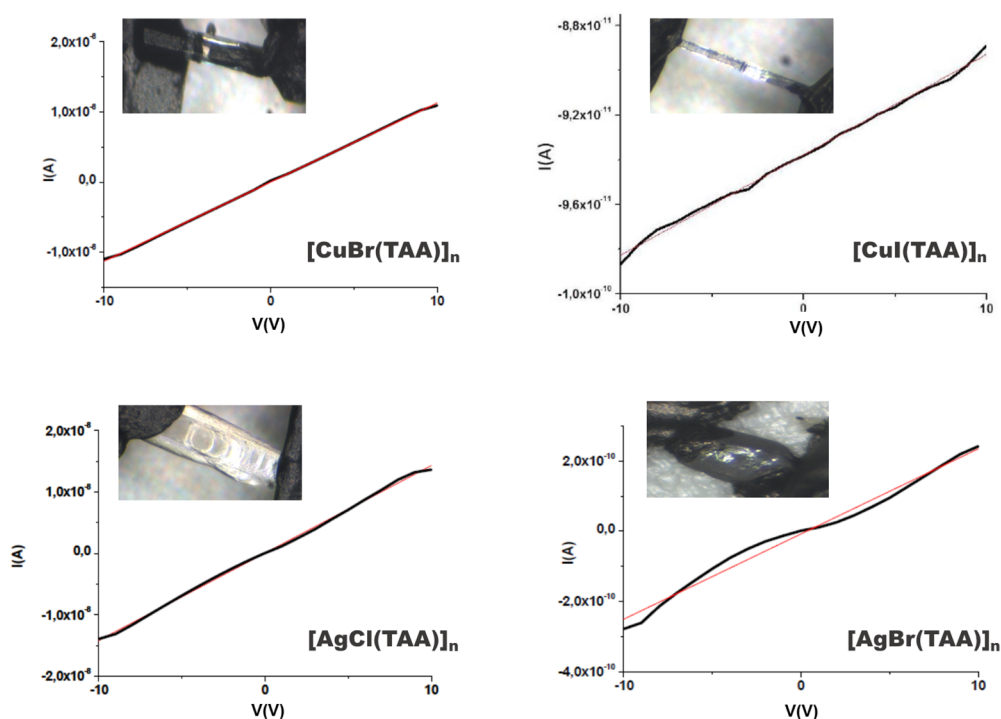


Figura 4.2.6. Gráficas I-V de los compuestos **9-12**. Insertadas, imágenes de los cristales empleados en las medidas.

A partir de los datos estructurales, es posible relacionar el comportamiento eléctrico que presentan con la estructura que adoptan. Así, como ya se ha comentado en la descripción de las estructuras, los compuestos tridimensionales de cobre **9** y **10** pueden concebirse como anillos (Cu_3TAA_3) que se unen a través de los ligandos halogenuro o bien como cadenas $[\text{Cu-X}]_n$ conectadas mediante los ligandos tioacetamida. De esta forma, pueden distinguirse dos tipos de conectividades entre los centros metálicos: Cu-X-Cu-S-Cu y cadenas Cu-X-Cu (figura 4.2.7 izquierda).

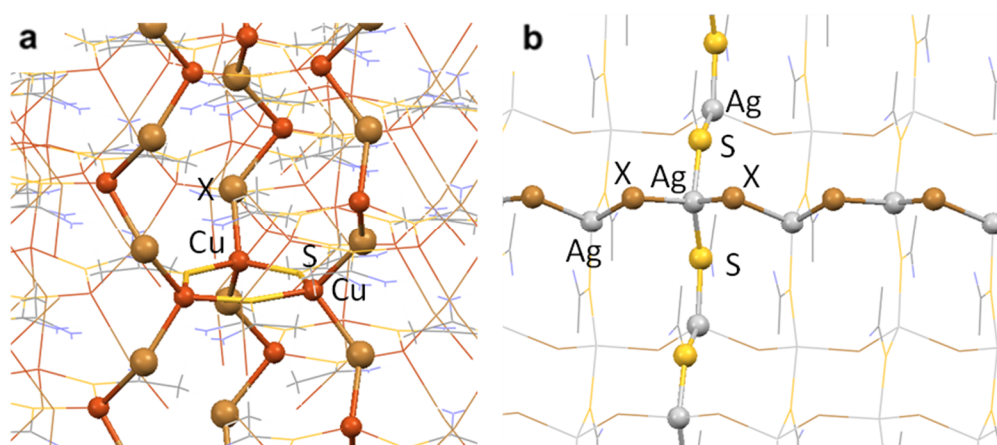


Figura 4.2.7. Representación de las diferentes conectividades entre los átomos metálicos en los compuestos $[\text{CuX}(\text{TAA})]_n$ ($\text{X} = \text{Br}$, **9**, I , **10**) (a) y $[\text{AgX}(\text{TAA})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **11**, Br , **12**) (b).

A lo largo de las cadenas $[\text{Cu-X}]_n$, las distancias Cu-Cu a través del halogenuro son mayores que las distancias encontradas entre átomos puenteados por azufre (tabla 4.2.3). Por su parte, la presencia de un halogenuro más voluminoso en $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**) respecto al análogo con bromuro, **9**, supone un pequeño incremento en la distancia Cu-Cu a través del azufre (ca. 0.03 Å), mientras que la diferencia en la distancia Cu-Cu a través del halogenuro (ca. 0.28 Å) resulta mucho más significativa. Puesto que en estos compuestos ambos recorridos implican la presencia de halogenuros conectando centros metálicos, el mayor valor de conductividad observado en **9** frente a **10** ($3 \cdot 10^{-6}$ y $2 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente) encaja con una distancia de enlace M-M a través del átomo de bromo más pequeña que la encontrada en el compuesto con yodo.

Distancias M-M (Å)				
	9	10	11	12
M-X-M	4.658	4.937	3.802	3.991
	4.660			
	4.660			
	4.169			
M-S-M	4.175	4.202	4.720	4.752
	4.175			

Tabla 4.2.3. Distancias M-M a través de los átomos de azufre y los haluros, en los compuestos **9-12** (Å).

En el caso de los polímeros bidimensionales de Ag, $[\text{AgX}(\text{TAA})]_n$, pueden distinguirse dos tipos de cadenas conectando los centros metálicos (figura 4.2.7

derecha): cadenas $[\text{Ag-X}]_n$ con distancias entre los átomos metálicos de 3.802 y 3.991 Å para **11** ($\text{X}=\text{Cl}$) y **12** ($\text{X}=\text{Br}$) respectivamente y cadenas $[\text{Ag-S}]_n$ con distancias de 4.720 y 4.752 Å respectivamente. El valor de conductividad más alto observado en el polímero con cloro, **11**, se justifica al presentar estas distancias Ag-Ag menores que el compuesto análogo con bromo, **12**, si bien las diferencias no son tan significativas como en el caso de los polímeros de cobre, lo que podría explicar la menor diferencia en los valores de conductividad observados $7 \cdot 10^{-6}$ y $2 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para **11** y **12** respectivamente. Tanto en los compuestos de cobre como en los de plata, los valores de conductividad obtenidos no siguen la tendencia general observada en polímeros de coordinación con ligandos haluro puente, esperándose un aumento en la conductividad eléctrica al emplear un haluro más voluminoso ($\sigma_{\text{I}} > \sigma_{\text{Br}} > \sigma_{\text{Cl}}$) en virtud del solapamiento más efectivo entre los orbitales del metal y el halogenuro²⁵. En este caso, parece que este factor no resulta determinante en el comportamiento eléctrico de los compuestos.

Con la idea de racionalizar los resultados obtenidos, se ha llevado a cabo un estudio teórico haciendo uso de la teoría del funcional de densidad (DFT). Primeramente, se ha comprobado la correlación entre las estructuras de los compuestos obtenidas experimentalmente y las empleadas en los cálculos. Así, partiendo de las iniciales, se ha permitido el movimiento libre y la posterior relajación, obteniendo una variación con respecto a las geometrías de partida muy poco significativa ($\sim 2\%$), lo que respalda la validez de las configuraciones teóricas empleadas en el cálculo.

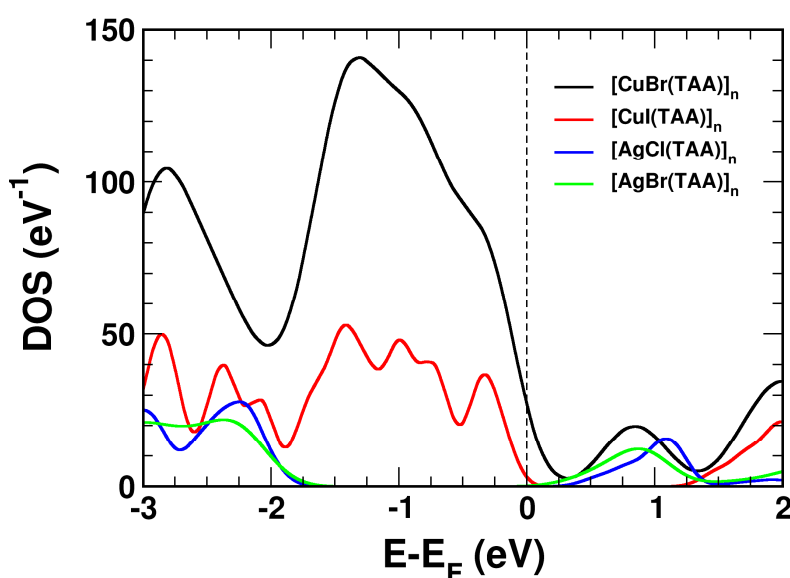


Figura 4.2.8. Densidad de estados electrónicos para los compuestos **9-12** como función de la energía, referido al nivel de Fermi.

Los cálculos de la estructura electrónica de los compuestos **9-12** proporcionan unos valores del gap de 0.57, 1.36, 2.15 y 2.07 eV respectivamente. Además, para los polímeros tridimensionales de cobre, **9** y **10**, se predice un comportamiento semiconductor tipo p, donde el nivel de Fermi se sitúa próximo a la banda de valencia, mientras que los compuestos bidimensionales de plata se estiman como semiconductores tipo n, con el nivel de Fermi cercano a la banda de conducción (figura 4.2.8). Los resultados experimentales obtenidos pueden relacionarse con los resultados teóricos de la siguiente manera: en el caso del compuesto $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$, **9**, al margen de tratarse de un semiconductor tipo p, presenta un valor del gap pequeño (0.57 eV) por lo que, como consecuencia de la temperatura y el voltaje aplicado, pueden promocionar fácilmente portadores de carga, obteniéndose un valor elevado de conductividad ($3 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Por su parte, el valor del gap calculado para $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$, **10**, es mayor (1.36 eV) y su carácter semiconductor tipo p hace que la promoción de portadores de carga esté menos favorecida, observándose un valor de la conductividad más bajo ($2 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$). En el caso de los polímeros bidimensionales $[\text{AgCl}(\text{TAA})]_n$, **11**, y $[\text{AgBr}(\text{TAA})]_n$, **12**, a pesar de que ambos muestran valores más altos del gap (2.15 y 2.07 eV, respectivamente) su carácter semiconductor tipo n, con el nivel de Fermi próximo a la banda de conducción, permite que por efecto de la temperatura y el voltaje aplicado, promocionen portadores hacia la banda de conducción, obteniéndose así valores de conductividad mayores ($7 \cdot 10^{-6}$ y $2 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, respectivamente).

4.2.4.2. Propiedades ópticas

Se han estudiado las propiedades luminiscentes de los polímeros de coordinación **9-12** junto con las del compuesto $[\text{CuClTAA}]_3$ y la del ligando tioacetamida en estado sólido a temperatura ambiente. Las medidas se han realizado excitando las muestras con una longitud de onda de 359 nm. Los espectros de emisión para los compuestos de Cu y Ag, junto con el de la tioacetamida, se muestran en las figuras 4.2.9 y 4.2.10 respectivamente.

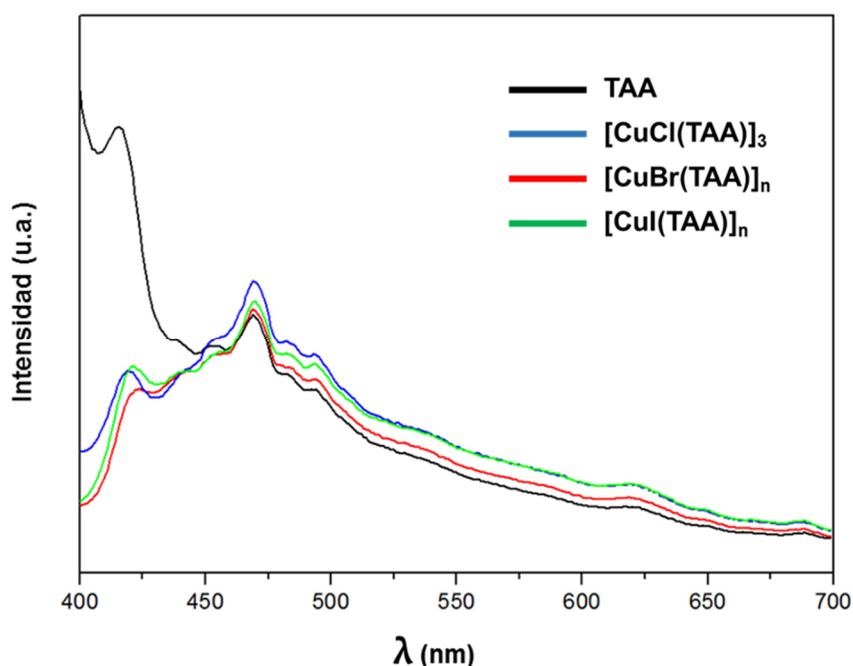


Figura 4.2.9. Espectros de emisión en estado sólido de los compuestos $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$ (azul), $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**) (rojo), $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**) (verde) y TAA (negro). $\lambda_{\text{exc}} = 359$ nm.

En todos los casos se observa una débil emisión azul con dos máximos bien definidos centrados a 416 y 469 nm, tanto en el caso del ligando libre tioacetamida como en el de los compuestos de cobre y plata. Esta similitud entre los espectros de los compuestos y el del ligando libre indica que la emisión está directamente relacionada con el ligando, pudiendo ser debida a transiciones centradas en el ligando. No se observan bandas adicionales debidas a la contribución de los ligandos TAA y haluros en forma de transiciones de transferencia de carga metal-ligando (ML) o haluro-metal (XL)²⁶. Por otra parte, la contribución de transiciones centradas en el metal ($d^{10} \rightarrow d^9s^1$) queda descartada debido a la ausencia de interacciones de corto alcance metal-metal,

ya que en todos los compuestos estas distancias superan la suma de los radios de van der Waals (2.8 Å para el cobre y 3.4 Å para la plata)²⁷.

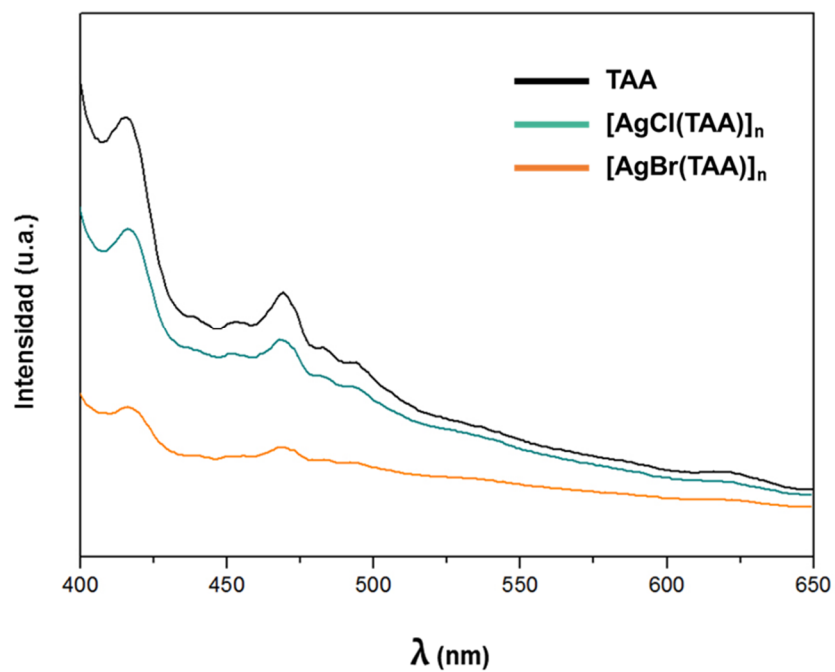


Figura 4.2.10. Espectros de emisión en estado sólido de los compuestos $[\text{AgCl}(\text{TAA})]_n$ (**11**) (verde), $[\text{AgBr}(\text{TAA})]_n$ (**12**) (naranja) y TAA (negro). $\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$.

4.2.5. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN

Debido a su naturaleza polimérica basada en la repetición de la secuencia básica metal-ligando, los polímeros de coordinación presentan pesos moleculares muy elevados, por lo que en general son sólidos insolubles una vez aislados. Esta insolubilidad supone una barrera en la procesabilidad de los mismos, lo que limita su uso en aplicaciones diversas, como obtención de películas, fibras, o materiales con una forma deseada²⁸.

En ocasiones, los PCs pueden ser “disueltos” mediante el uso de disolventes fuertemente coordinantes, si bien estos pueden formar parte de las especies recrystalizadas, obteniéndose de esta manera un compuesto diferente al de partida²⁹. Sin embargo, existen algunos ejemplos en la bibliografía en los que polímeros de coordinación muestran cierta “solubilidad”, entendiendo como tal que en disolución se generan especies moleculares que permiten la obtención del polímero de partida de manera reversible a partir de estas disoluciones. En este tipo de procesos, la solubilización puede traer consigo la disociación del compuesto polimérico en especies oligoméricas³⁰, diméricas³¹, o en sus elementos constituyentes³². En este sentido, uno de los ejemplos más llamativos es sin duda el estudio sobre el comportamiento en disolución del polímero de coordinación monodimensional $[\text{Pt}_2(\text{nBuCS}_2)_4\text{I}]_n$, llevado a cabo por nuestro grupo de investigación. Recientes investigaciones han revelado la habilidad de estas cadenas MMX para disociarse en disolución, formando especies moleculares tipo MM y MMX_2 que pueden asociarse nuevamente de forma reversible. Esta propiedad, infrecuente en PCs, ha permitido procesar este compuesto, mediante el uso de técnicas litográficas no convencionales, en la fabricación de dispositivos electrónicos a escala submicrométrica³³.

Dada la alta solubilidad en acetonitrilo y piridina mostrada por los compuestos sintetizados $[\text{MXTAA}]_n$ (**9-12**), y teniendo en cuenta que los polímeros presentan cadenas tipo M-X en su estructura, se ha estudiado su comportamiento en disolución empleando diferentes técnicas.

Con la intención de detectar e identificar que especies están involucradas en el proceso de solubilización de los compuestos, se han registrado los espectros de absorción UV-vis de $[\text{CuX}(\text{TAA})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br (**9**), I (**10**)) y $[\text{AgX}(\text{TAA})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**11**), Br (**12**)), y de sus bloques de construcción, tioacetamida (TAA) y los haluros de Cu(I) y Ag(I), en disolución de acetonitrilo a temperatura ambiente, empleando una concentración 10^{-5} M.

En el caso de las especies de cobre $[\text{CuX}(\text{TAA})]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br (**9**), I (**10**)), los espectros de los compuestos con Cl y Br muestran curvas similares, con dos bandas intensas a 205 y 268 nm y un hombro a 220 nm. El espectro del compuesto con yoduro, **10**, además de las dos bandas intensas mencionadas, presenta otro máximo a 246 nm. Comparando con los espectros de absorción de los bloques de construcción, la tioacetamida presenta dos máximos, uno débil a 220 nm y otro de mayor intensidad a 268 nm; mientras que en los espectros de los haluros de cobre(I) aparecen bandas intensas a 205 nm con un hombro a 220 nm para el CuCl y CuBr , y dos máximos a 208 y 245 nm en el caso del CuI (figuras 4.2.11-13).

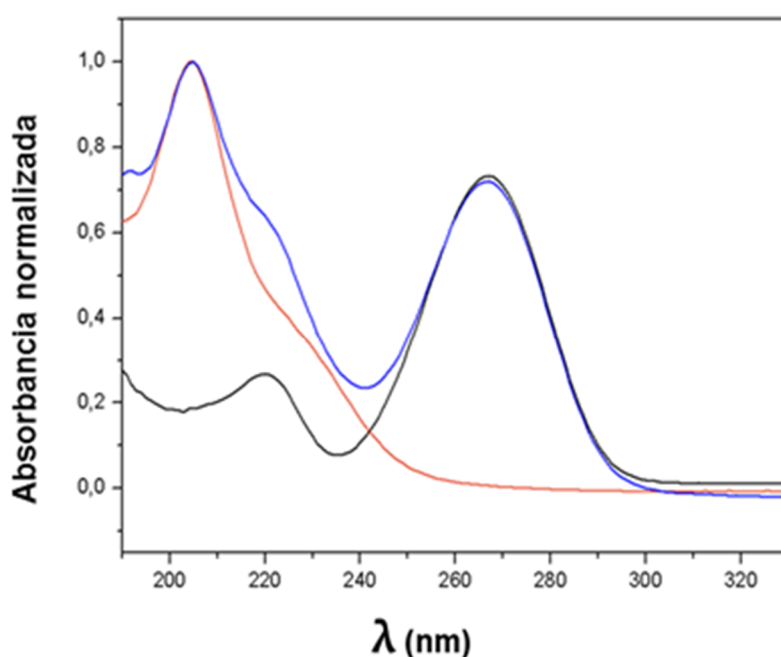


Figura 4.2.11. Espectros de absorción UV-vis del compuesto $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$ (azul), CuCl (rojo) y TAA (negro) en acetonitrilo.

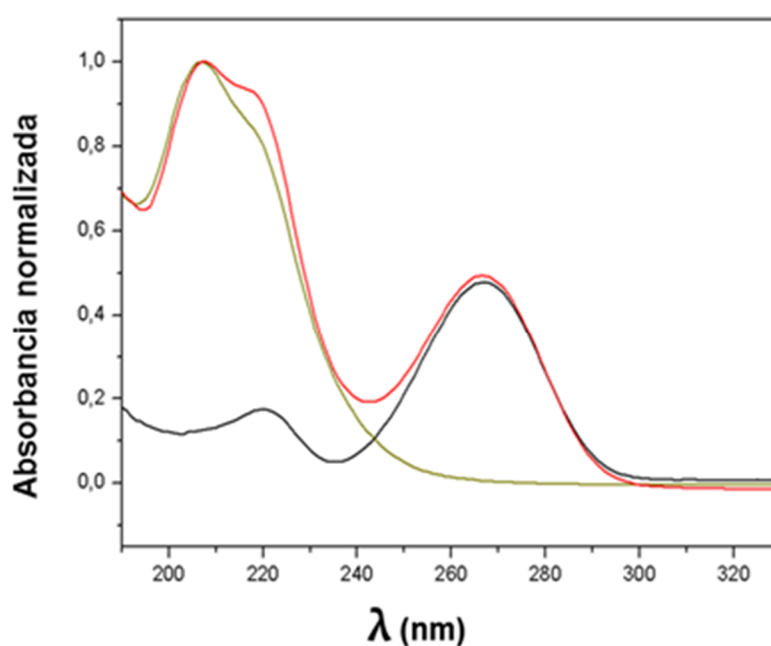


Figura 4.2.12. Espectros de absorción UV-vis del compuesto $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**) (rojo), CuBr (amarillo) y TAA (negro) en acetonitrilo.

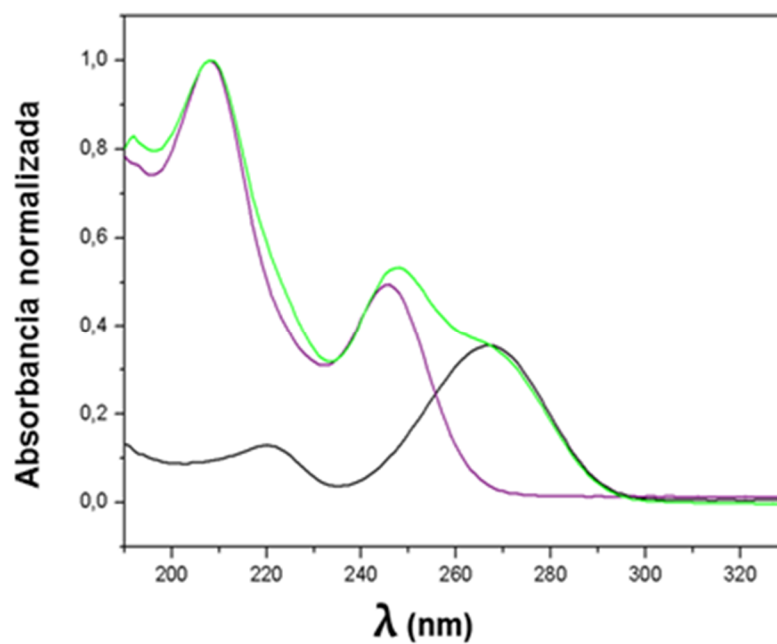


Figura 4.2.13. Espectros de absorción UV-vis del compuesto $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**) (verde), CuI (morado) y TAA (negro) en acetonitrilo.

Como se puede observar, los espectros en disolución de los polímeros de coordinación muestran un claro solapamiento con las bandas correspondientes a los

bloques de construcción CuX y TAA, por lo que es posible concluir, que en disolución de acetonitrilo, los polímeros de coordinación se han disociado en sus correspondientes bloques de construcción.

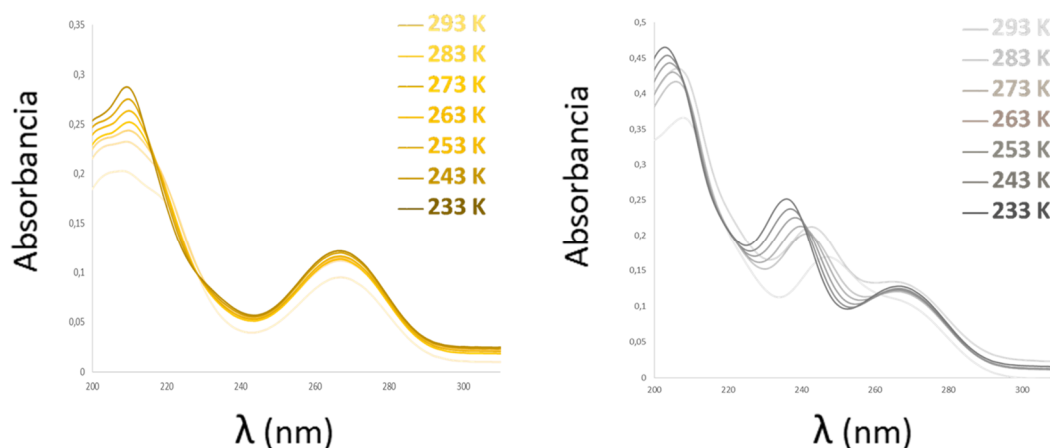


Figura 4.2.14. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos **9** (izquierda) y **10** (derecha) en acetonitrilo a diferentes temperaturas con una concentración de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Además, con la intención de detectar la presencia de especies de agregación u oligómeros, se han registrado los espectros de absorción UV-vis de los compuestos **9** y **10** a temperatura variable (figura 4.2.14) y a diferentes concentraciones (figura 4.2.15). Como se muestra en las imágenes, no se aprecian influencias significativas de la concentración o la temperatura, dada la similitud entre estos y los obtenidos a temperatura ambiente y a una concentración determinada.

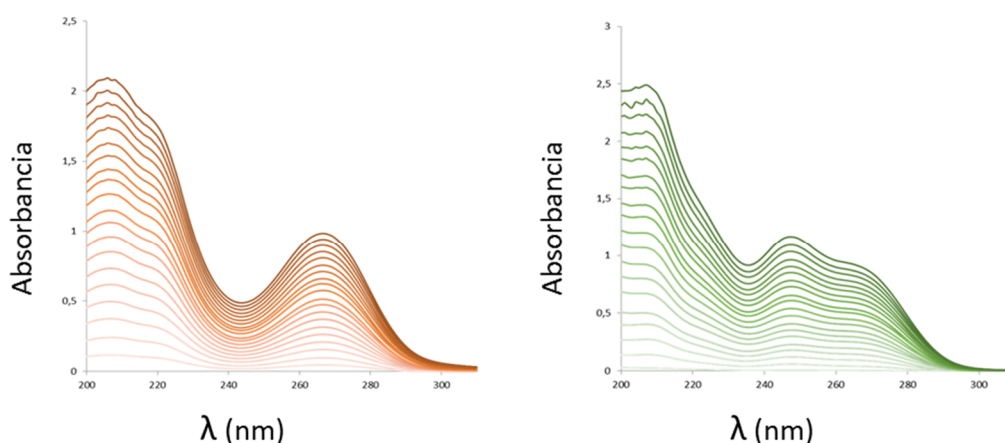


Figura 4.2.15. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos **9** (izquierda) y **10** (derecha) en acetonitrilo a concentración variable (10^{-4} - $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Por otra parte, se han recogido los espectros UV-vis de reflectancia difusa de la tioacetamida y de los compuestos de cobre, $[\text{CuX}(\text{TAA})]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), en estado sólido a temperatura ambiente (figura 4.2.16). Como se puede observar, todos los compuestos presentan una serie de bandas a ca. 230, 260, 271 y 286 nm, muy similares a las observadas en el ligando libre, y que no aparecen en los espectros registrados en disolución.

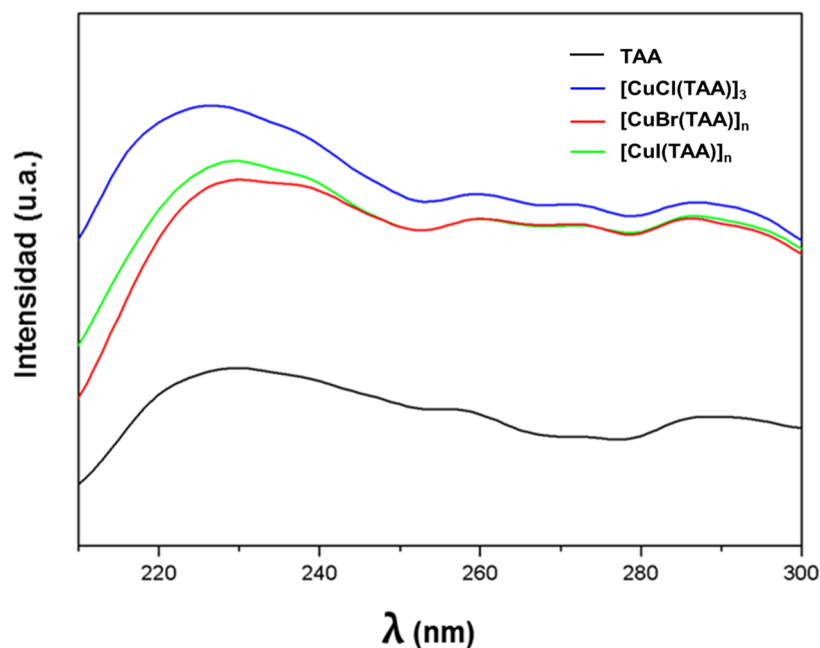


Figura 4.2.16. Espectros de reflectancia difusa de la tioacetamida (TAA) y los compuestos $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$, $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**) y $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**), a temperatura ambiente.

En el caso de los compuestos de plata $[\text{AgX}(\text{TAA})]_n$ ($\text{X}=\text{Cl}$, **11**; Br , **12**), se han llevado a cabo estudios similares a los realizados con los compuestos de cobre. Los espectros UV-vis de **11** y **12** en acetonitrilo (figuras 4.2.17 y 4.2.18) muestran máximos de absorción idénticos a los obtenidos para el ligando libre, observándose además un ligero aumento de la absorción entre 200 y 220 nm que corresponde con la región de máxima absorción de los haluros de plata.

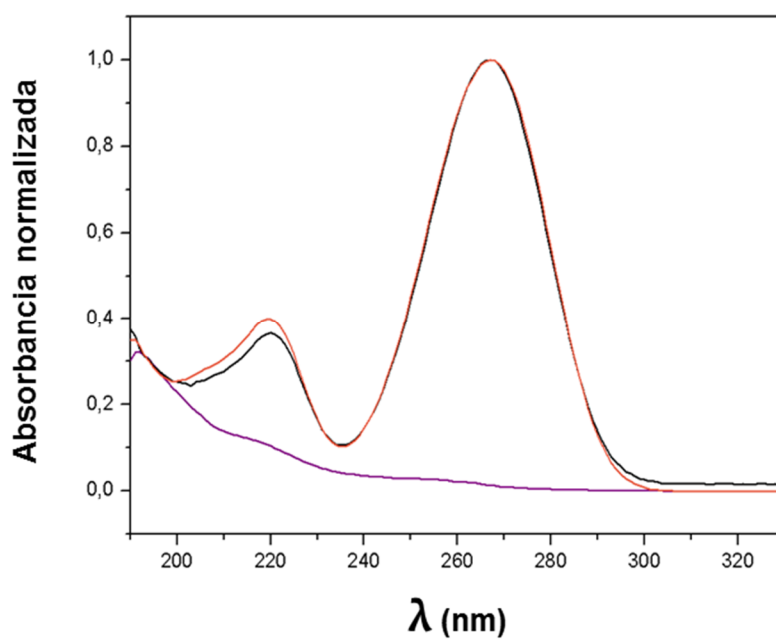


Figura 4.2.17. Espectros de absorción UV-vis del compuesto $[\text{AgCl}(\text{TAA})]_n$ (**11**) (rojo), AgCl (morado) y TAA (negro) en acetonitrilo.

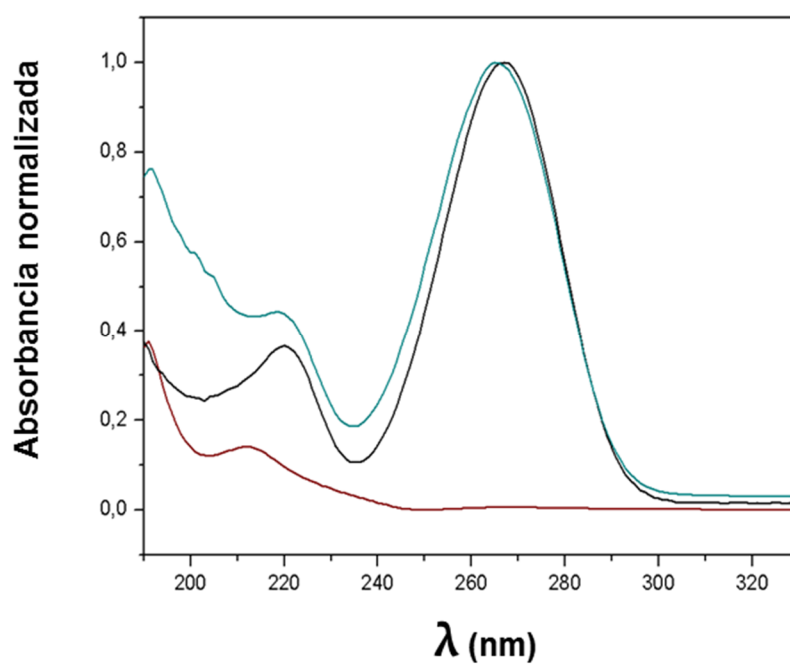


Figura 4.2.18. Espectros de absorción UV-vis del compuesto $[\text{AgBr}(\text{TAA})]_n$ (**12**) (verde), AgBr (rojo) y TAA (negro) en acetonitrilo.

Tras el análisis de los resultados mostrados anteriormente, es posible afirmar que la solubilización de todos los compuestos de cobre y plata estudiados, tiene lugar a través de un proceso disociativo, en el que los polímeros dan lugar a los bloques de construcción que los constituyen.

Para comprobar la reversibilidad del proceso, se han preparado disoluciones de los compuestos **9** y **10** en acetonitrilo y, tras eliminar el disolvente, se han caracterizado los sólidos obtenidos mediante FT-IR, análisis químico y difracción de rayos X de polvo, (figura 4.2.19) identificándolos como $[\text{CuBrTAA}]_n$ (**9**) y $[\text{CuITAA}]_n$ (**10**) y confirmando así que el proceso es reversible.

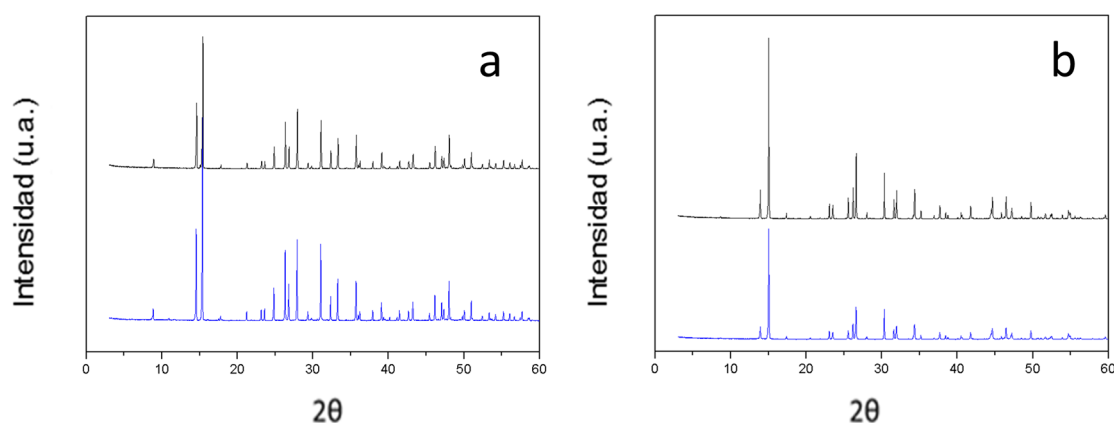


Figura 4.2.19. Difractogramas de rayos X en polvo de los compuestos **9** (a) y **10** (b) antes de disolver en acetonitrilo (negro) y después de eliminar el disolvente (azul).

Debido a la menor solubilidad de los polímeros de plata $[\text{AgCl}(\text{TAA})]_n$ (**11**) y $[\text{AgBr}(\text{TAA})]_n$ (**12**) en acetonitrilo, se ha empleado la piridina como disolvente, permitiendo la solubilización de los mismos en cantidades apreciables. Los sólidos obtenidos tras disolverlos y eliminar el disolvente, se han caracterizado empleando FT-IR, análisis químico y difracción de rayos X de polvo, mostrando coincidencia con los datos previamente obtenidos para cada uno de ellos, (figura 4.2.20) lo que indica también la reversibilidad del proceso.

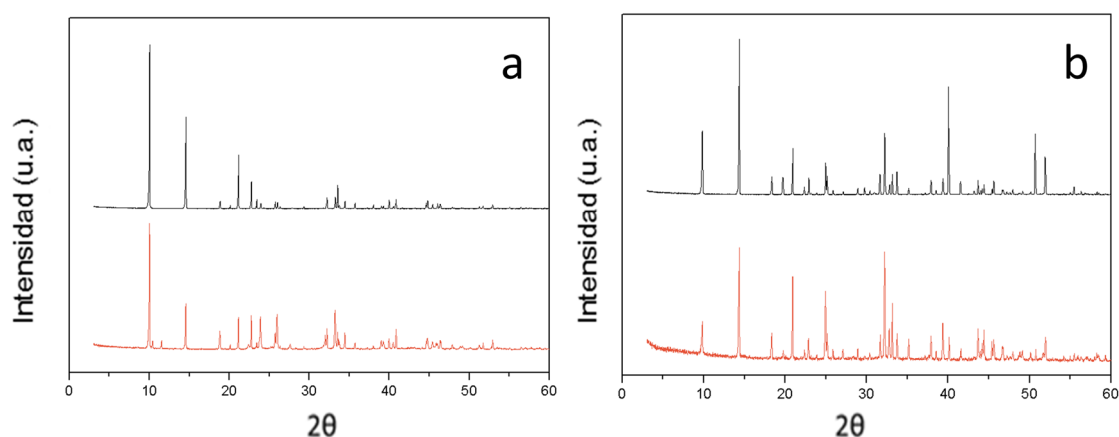


Figura 4.2.20. Difractogramas de rayos X en polvo de los compuestos **11** (a) y **12** (b) antes de disolver en piridina (negro) y después de eliminar el disolvente (rojo).

Por otra parte, con el fin de cuantificar la solubilidad de los compuestos se ha seguido un procedimiento previamente descrito³². Este método consiste en determinar la concentración del ligando libre (TAA) de una disolución saturada del compuesto en acetonitrilo, añadiendo a la disolución un patrón de referencia (1,3,5-tribromobenceno) con una concentración conocida. Para la cuantificación, se relaciona la intensidad de las señales de ^1H RMN originadas por el ligando tioacetamida (acetonitrilo- d^3 , $\delta = 2.46$ ppm; 3 H) y por el patrón de referencia (acetonitrilo- d^3 , $\delta = 7.79$ ppm; 3 H), obteniendo de esta manera la concentración de tioacetamida en la disolución saturada del compuesto.

	CH₃CN (mmol·L ⁻¹ / g·L ⁻¹)
[CuBr(TAA)]_n (9)	7,60 / 1,66
[CuI(TAA)]_n (10)	35,57 / 9,45
[AgCl(TAA)]_n (11)	0,13 / 0,03
[AgBr(TAA)]_n (12)	1,61 / 0,42

Tabla 4.2.4. Solubilidad de los compuestos **9-12** en acetonitrilo a 20 °C.

Los valores obtenidos se recogen en la tabla 4.2.4 observándose una mayor solubilidad de los polímeros de cobre **9** y **10**, siendo más soluble el $[\text{CuITAA}]_n$ (**10**) que el análogo de bromo $[\text{CuBrTAA}]_n$ (**9**), mientras que los polímeros de plata **11** y **12** son muy poco solubles. Estos resultados están en concordancia con lo observado durante el proceso de síntesis. En la preparación de los polímeros de cobre **9** y **10**, al mezclar los reactivos CuX y TAA en acetonitrilo a temperatura ambiente, se obtiene una disolución, por lo que es necesario su eliminación a presión reducida para obtener el producto. En el caso de los polímeros de plata **11** y **12**, su escasa solubilidad en este disolvente hace que se obtengan como precipitados directamente del medio de reacción con rendimientos elevados.

4.2.6. ESTUDIO DE LA PROCESABILIDAD DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN [CuI(TAA)]_n (**10**)

Como se ha descrito anteriormente, los estudios en disolución llevados a cabo con los compuestos [CuX(TAA)] (X= Cl, Br, I) y [AgX(TAA)] (X= Cl, Br), revelan que en acetonitrilo, estos polímeros de coordinación se solubilizan mediante un proceso de disociación reversible, quedando los respectivos bloques de construcción en disolución. Si bien este comportamiento es común en todos los casos, la solubilidad mostrada en el caso de los polímeros con cobre, **9** y **10**, es más alta que la de los de plata **11** y **12** (tabla 4.2.4) y más concretamente el polímero [CuI(TAA)]_n (**10**), es el que presenta una solubilidad mucho mayor. Así, la solubilidad del compuesto **10** en acetonitrilo a temperatura ambiente se ha estimado en 9,45 g·L⁻¹. Esta elevada solubilidad sugiere la posibilidad de llevar este compuesto a la nanoescala, aprovechando esta propiedad para su procesado, y así estudiar si sus propiedades físicas se ven afectadas.

Con el objetivo de obtener una película delgada (*thin film*) del compuesto, y siguiendo una aproximación ascendente (*bottom-up*), se han empleado dos estrategias basadas en el uso de disoluciones saturadas del polímero **10** en acetonitrilo:

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE DROP-CASTING

Como primera aproximación, para la preparación de películas delgadas del compuesto **10** se empleó la técnica *drop-casting*. El procedimiento llevado a cabo consistió en depositar 100 µL de una disolución saturada del compuesto **10** en acetonitrilo, en una superficie de vidrio (1x1 cm²) a temperatura ambiente, dejando evaporar el disolvente (ca. 4-5 min.). La superficie obtenida presentó un recubrimiento homogéneo con áreas milimétricas, observable a simple vista. El análisis topográfico de esta superficie, llevado a cabo mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM), muestra la formación de una película, con bordes bien definidos, de alturas próximas a 1 µm, y moderada rugosidad (ca. 10-20 nm), con dimensiones laterales de varias micras (figura 4.2.21).

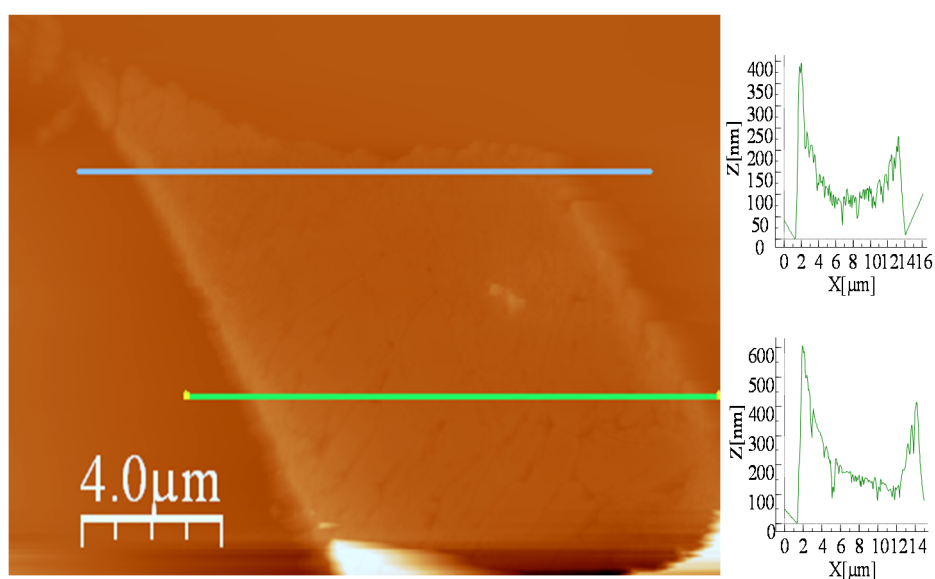


Figura 4.2.21. Imagen topográfica de AFM de la película delgada formada mediante *drop-casting* a partir de una disolución saturada de **10** en acetonitrilo sobre una superficie de vidrio y perfiles de altura a lo largo de las líneas azul y verde (derecha).

La caracterización de la película delgada se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, obteniendo un difractograma que corresponde al del compuesto de partida **10** (figura 4.2.22).

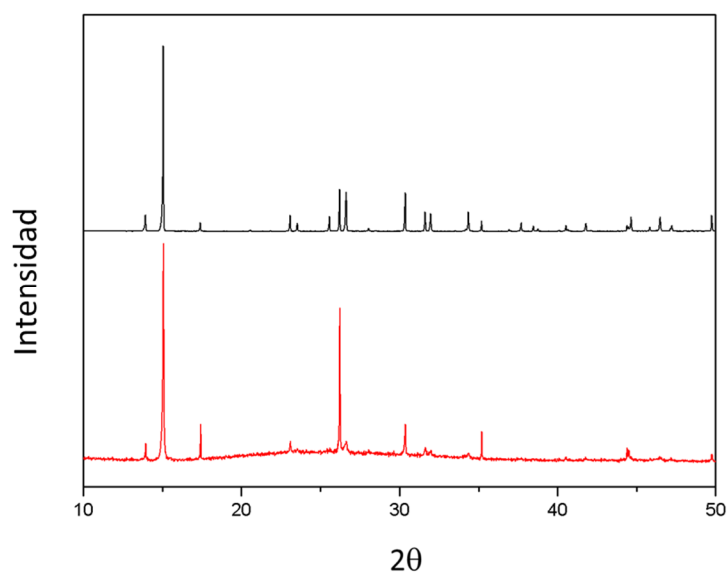


Figura 4.2.22. Difractogramas de rayos X en polvo del compuesto **10** (*negro*) y de la película delgada formada mediante *drop-casting* a partir de una disolución saturada de **10** en acetonitrilo sobre una superficie de vidrio (*rojo*).

OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA

Con la idea de alcanzar un mayor control sobre las películas formadas, buscando espesores menores, se empleó el método de formación de películas en la superficie aire-agua^{34, 35}, añadiendo pequeños volúmenes de disoluciones saturadas del polímero **10** en acetonitrilo ($V = 500 \mu\text{l}$) sobre agua. Este procedimiento dio lugar a la obtención de películas en dicha interfase, que pudieron ser transferidas a distintas superficies empleando el método *Langmuir-Schaefer* (LS)^{36, 37}, que consiste en aproximar horizontalmente el sustrato a la película formada, retirando la superficie una vez depositada (figura 4.2.23).

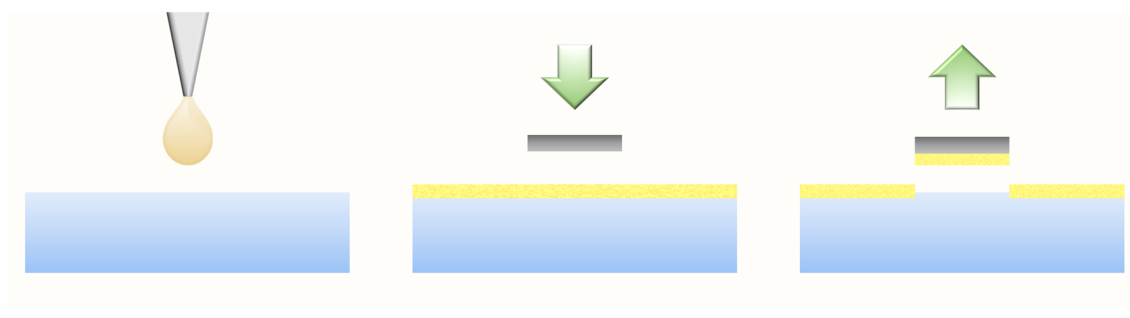


Figura 4.2.23. Esquema del proceso de obtención de películas delgadas en la interfase aire-agua, y la transferencia a un sustrato mediante el método *Langmuir-Schaefer*.

Para conocer la naturaleza química de las películas formadas, se llevó a cabo la adición de una disolución saturada del polímero **10** en acetonitrilo sobre agua ($V = 2 \text{ mL}$), centrifugando y recogiendo todo el precipitado. El sólido amarillo obtenido se lavó con agua y se secó bajo corriente de argón y posteriormente, fue caracterizado mediante difracción de rayos X de policristal, análisis elemental y FT-IR.

Si bien el espectro FT-IR mostraba bandas características del ligando, el análisis elemental indicaba una relación CuI:TAA 2:1. Por su parte, el difractograma obtenido no correspondía con ninguna fase cristalina conocida. Con la intención de identificar el sólido así obtenido, se llevó a cabo la reacción directa entre el CuI y la TAA empleando una estequiometría 2:1. El empleo de esta estequiometría permitió la síntesis de dos nuevos compuestos, uno de ellos correspondiente a la fase formada mediante precipitación con agua $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (**13**) y otro al polímero $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$ (**14**).

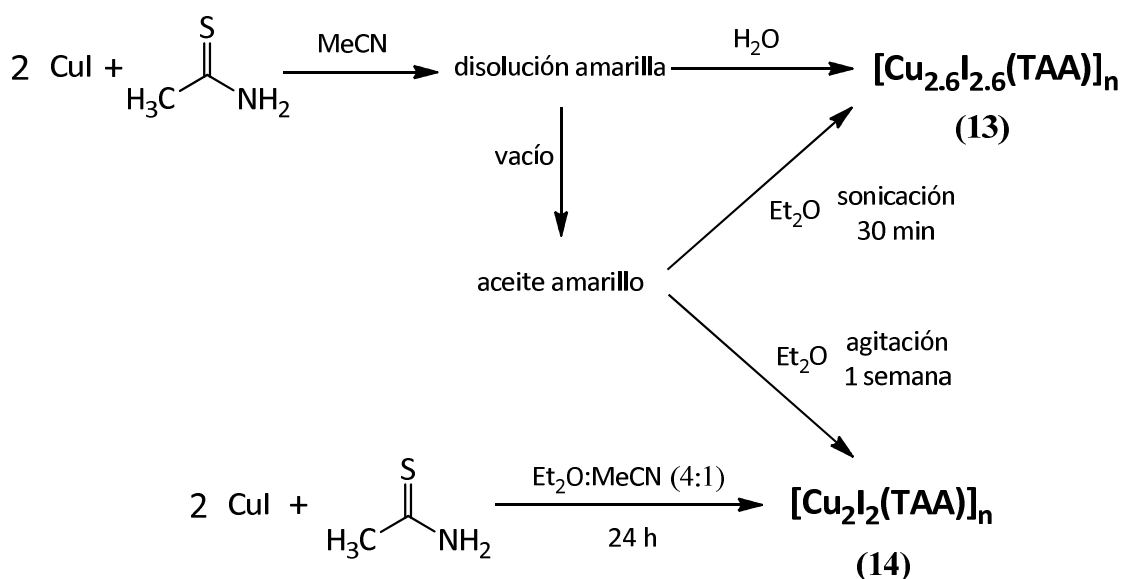
El trabajo llevado a cabo en la síntesis y caracterización de los compuestos **13** y **14**, así como en el estudio de las películas delgadas formadas en la interfase aire-agua se recogen en el siguiente apartado.

4.3. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu CON TIOACETAMIDA DE TIPO $[\text{Cu}_x\text{I}_x(\text{TAA})_y]_n$ $x > y$

4.3.1. SÍNTESIS Y ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN

En el apartado anterior se ha descrito la síntesis del polímero $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**), empleando cantidades equimolares de CuI y tioacetamida (TAA), en acetonitrilo a temperatura ambiente, así como el equilibrio dinámico existente en disolución entre el polímero de coordinación y sus correspondientes bloques de construcción. Dicho compuesto presenta una elevada solubilidad en este disolvente, lo que ha permitido la obtención de películas delgadas en la interfase aire-agua, al depositar una disolución saturada del mismo sobre agua. Sin embargo, la caracterización del sólido formado en estas condiciones revela que se trata de una fase cristalina distinta a **10**, con una composición próxima a $\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})$.

Con la idea de entender el proceso de formación de estas películas, así como tratar de obtener monocristales del compuesto para su posterior elucidación estructural, se llevó a cabo un estudio de la reactividad entre el CuI y la tioacetamida empleando una relación estequiométrica CuI:TAA (2:1). Fruto de este trabajo dos nuevos polímeros de coordinación, $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (**13**) y $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$ (**14**), fueron sintetizados.



Esquema 4.3.1. Resumen de las reacciones llevadas a cabo entre CuI y TAA en estequiometría 2:1, que condujeron a la obtención de los polímeros **13** y **14**.

Así, la adición gota a gota de una disolución de CuI y TAA en proporción 2:1, en acetonitrilo, sobre agua destilada, condujo a la obtención de un precipitado, que tras ser aislado fue caracterizado como el compuesto **13**. Por su parte, la síntesis del polímero **14** se llevó a cabo adicionando lentamente una disolución del ligando TAA en éter etílico, sobre una disolución de CuI en acetonitrilo, empleando también una relación estequiométrica CuI:TAA (2:1) y dejando agitar la mezcla durante 24 h, obteniéndose un precipitado policristalino. Los sólidos así obtenidos se caracterizaron mediante FT-IR, difracción de rayos X y análisis elemental.

Con el fin de profundizar en el proceso de síntesis de estas especies, se preparó una mezcla de CuI y TAA (2:1) en acetonitrilo, que tras la eliminación inmediata del disolvente a vacío, generó un aceite. La adición de éter etílico y posterior sonicación de la mezcla permitió la obtención de un precipitado amarillo intenso, caracterizado como **13**. Sin embargo, al mantener la mezcla con agitación durante una semana, se observó la pérdida gradual de coloración, obteniéndose, al cabo de ese tiempo, un sólido amarillo pálido caracterizado como **14** (esquema 4.3.1).

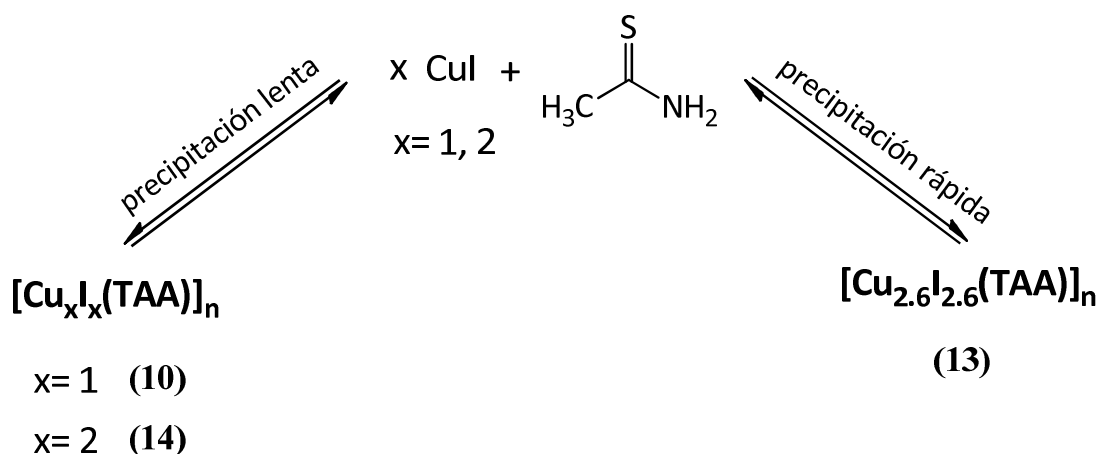
La obtención de monocristales de **13** y **14** se realizó mediante la difusión de vapor de éter etílico sobre una disolución de CuI:TAA (2:1) en acetonitrilo. Tras 12 h a temperatura ambiente se observa la cocrystalización de ambos compuestos. Al dejar esta mezcla en reposo durante varios días más, se observó la desaparición paulatina de los cristales de **13** así como la formación de más cristales de **14**. De esta forma, fue posible la determinación estructural por difracción de rayos X de monocristal y las medidas de la conductividad eléctrica de ambos compuestos en cristal. Además, se realizó un análisis composicional de los cristales del compuesto **13** mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), que se ajusta a la composición propuesta (tabla 4.3.1).

Relación molar	
Cu:I	1.07
Cu:S	2.71
I:S	2.53
CuI:TAA	2.62

Tabla 4.3.1. Datos composicionales obtenidos mediante TXRF de cristales del compuesto **13**.

Los polímeros de coordinación **13** y **14** presentan una solubilidad muy elevada en acetonitrilo. Para obtener más información sobre el proceso de formación y solubilización de los mismos, se registraron los espectros de absorción UV-vis de ambos en disolución de acetonitrilo a temperatura ambiente (figura 4.3.1). De manera análoga a los compuestos $[\text{MX}(\text{TAA})]_n$, la disolución de los compuestos implica la disociación del polímero, quedando los bloques de construcción CuI y TAA en disolución.

Los resultados obtenidos durante el proceso de síntesis y el análisis espectroscópico de las disoluciones, indican que, al emplear acetonitrilo como disolvente y mezclar los bloques de construcción en proporción 2:1, estos permanecen en disolución, debido a la elevada solubilidad de los productos finales **13** y **14**. Por tanto, la obtención de los productos requiere de la precipitación de estas disoluciones, siendo este proceso determinante en la formación de uno u otro producto. Así, la obtención del compuesto **13** está favorecida cuando el proceso de precipitación es rápido, mientras que la formación del polímero **14** tiene lugar cuando la precipitación es más lenta. Por eso, cuando se adicionan pequeños volúmenes (gota a gota) de la mezcla 2:1 con una concentración elevada en acetonitrilo sobre 100 mL de agua destilada, la precipitación tiene lugar instantáneamente, formándose exclusivamente el compuesto **13**. De manera contraria, la adición de pequeños volúmenes de una disolución del ligando en éter etílico sobre una disolución de CuI en acetonitrilo, provoca una disminución gradual de la solubilidad y que el proceso de formación del precipitado se ralentice, obteniéndose como único producto el compuesto **14** correspondiente a la estequiometría 2:1. De forma análoga, en el proceso de precipitación mediante la adición de éter etílico, tanto en la formación de cristales como en la de sólido policristalino, el compuesto **13** se obtiene en primer lugar, evolucionando el sistema hacia la formación del compuesto **14**. Además, como ya se ha comentado en el apartado anterior, el uso de una estequiometría 1:1 también da lugar a la formación del compuesto **13** cuando el proceso de precipitación es rápido, obteniéndose el compuesto de estequiometría inicial $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**), cuando el proceso es más lento (esquema 4.3.2).



Esquema 4.3.2. Efecto de la velocidad de precipitación al emplear mezclas de CuI y TAA, en proporción 1:1 y 2:1, en acetonitrilo.

El efecto de la velocidad de precipitación también fue estudiado en mezclas con estequiometría 1:2. Así, la eliminación parcial del disolvente, de una mezcla CuI:TAA en proporción 1:2, en acetonitrilo, dio lugar a la formación de un sólido cristalino caracterizado mediante FT-IR, difracción de rayos X y análisis elemental como $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (**15**), correspondiente a la estequiometría inicial. Sin embargo, la adición gota a gota de la disolución formada sobre agua (precipitación rápida) provocó la formación de $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$, **10**, no detectándose la presencia de **13**. Del análisis del espectro UV-vis del compuesto **15** en acetonitrilo a temperatura ambiente, se deduce un comportamiento análogo al observado en todos los compuestos $\text{Cu}_n\text{X}_n(\text{TAA})_m$ estudiados previamente, teniendo lugar la solubilización a través de un proceso disociativo reversible (figura 4.3.1).

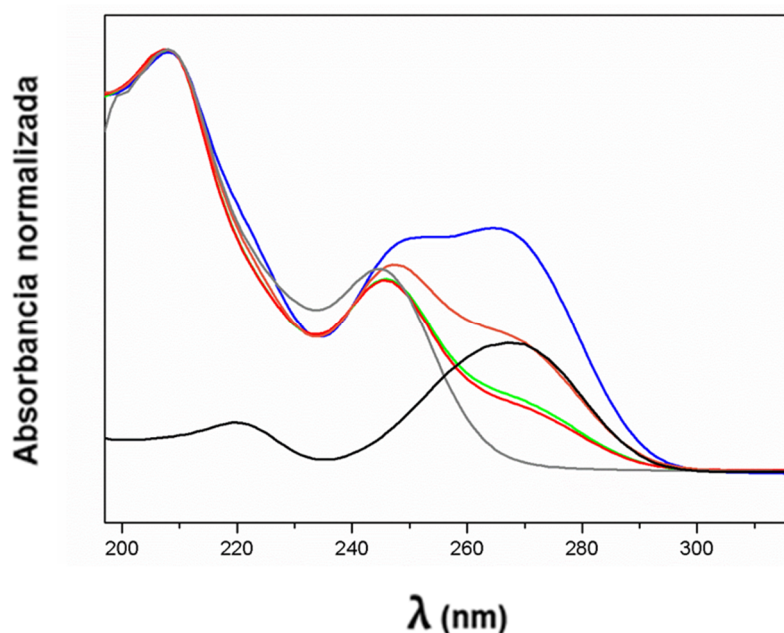
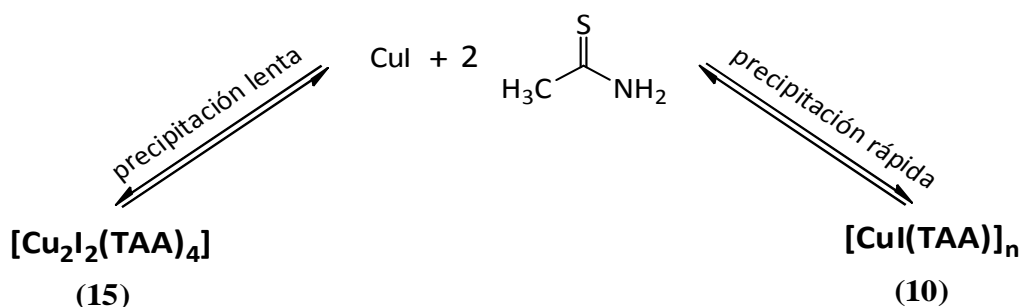


Figura 4.3.1. Espectros de absorción UV-vis normalizados de los compuestos **13** (rojo), **14** (verde), **10** (naranja), **15** (azul), CuI (gris) y TAA (negro) en acetonitrilo a temperatura ambiente.

En este caso, y como ocurre en los sistemas anteriores donde se emplean proporciones menores de tioacetamida, (CuI:TAA= 1:1 o 2:1), la velocidad de precipitación resulta determinante en la formación de los productos finales (esquema 4.3.3). Así, cuando el proceso de precipitación es lento, tiene lugar la obtención del compuesto de estequiometría inicial $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (**15**), mientras que la precipitación rápida conduce a la formación del polímero $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$, **10**, con una mayor proporción de CuI. En este caso, la relación estequiométrica si resulta relevante, ya que el empleo de un exceso de TAA no favorece la formación de $[\text{Cu}_{2,6}\text{I}_{2,6}(\text{TAA})]_n$, **13**.



Esquema 4.3.3. Efecto de la velocidad de precipitación al emplear mezclas de CuI y TAA, en proporción 1:2, en acetonitrilo.

4.3.3. DESCRIPCION ESTRUCTURAL

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (**13**)

La estructura del compuesto **13** presenta una gran complejidad al estar los átomos de Cu(I) desordenados entre varias posiciones. Además, los aniones ioduro y las moléculas de tioacetamida se encuentran desordenadas y compitiendo por la misma posición en la estructura cristalina, alternándose de forma desordenada el átomo denominado I_3 y la molécula de tioacetamida. Todo este desorden hace que a la hora de proponer una explicación del mismo, en base a la coexistencia de diferentes esquemas de orden, el número de posibilidades sea elevado. En la figura 4.3.2 se muestran algunas de estas propuestas de estructuras ordenadas que coexisten en este compuesto. En todos los casos, la estructura se encuentra formada por átomos de cobre(I) en un entorno tetraédrico donde 4 ioduros o 3 ioduros y un azufre de una tioacetamida completan la esfera de coordinación. Tanto los aniones ioduro como la tioacetamida actúan como ligando puente entre dos o tres centros metálicos. Esto hace que los tetraedros CuI_4 o CuI_3S se unan entre sí compartiendo aristas, con distancias Cu-Cu de 2.73-2.85 Å, o vértices, con distancias Cu-Cu de 3.86-4.47 Å. Tanto las distancias Cu-I (2.51-2.68 Å) como Cu-S (2.31-2.41 Å) se encuentran dentro de las distancias habituales encontradas en la bibliografía para este tipo de enlaces.

En los tres modelos de desorden propuestos, la conectividad de los enlaces de coordinación se extiende en las tres dimensiones, pero en el modelo C se aprecia una estructura donde se disponen capas en el plano ac que se unen a través de enlaces Cu-I. En cualquier caso, la diferencia entre los diferentes modelos de estructuras ordenadas parece centrarse en la distribución de las distancias Cu...Cu dentro un esqueleto tridimensional aparentemente similar para los tres casos.

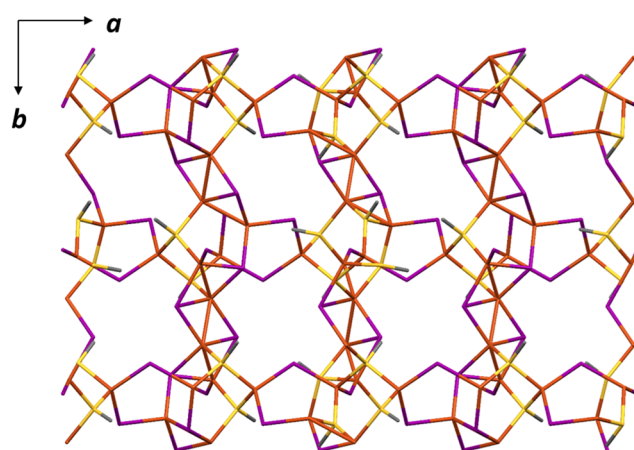
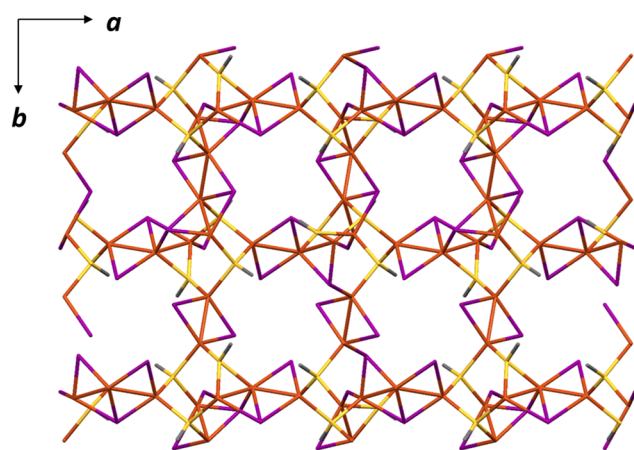
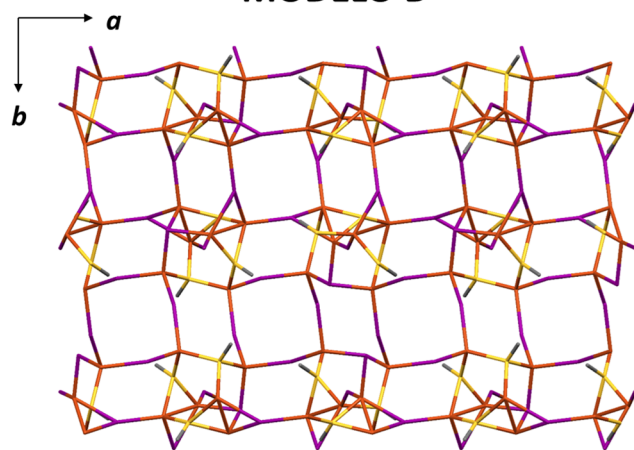
**MODELO A****MODELO B****MODELO C**

Figura 4.3.2. Vista a lo largo del eje *c* de los modelos ordenados de la estructura del compuesto **13**. Debido al desorden de las moléculas de tioacetamida, en las figuras únicamente se ha representado el fragmento C-S de dicha molécula. Carbono (gris), azufre (amarillo), yodo (morado) y cobre (naranja).

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$ (**14**)

La estructura bidimensional del polímero **14** presenta una unidad asimétrica constituida por dos átomos de cobre, dos átomos de yodo y un ligando tioacetamida (figura 4.3.3). Los centros metálicos presentan un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado, coordinándose a tres átomos de yodo y a un átomo de azufre de la TAA. Por su parte, los átomos de azufre presentan un modo de coordinación doble puente, coordinándose a dos átomos de cobre no equivalentes, mientras que los ligandos yoduro actúan como ligando triple puente.

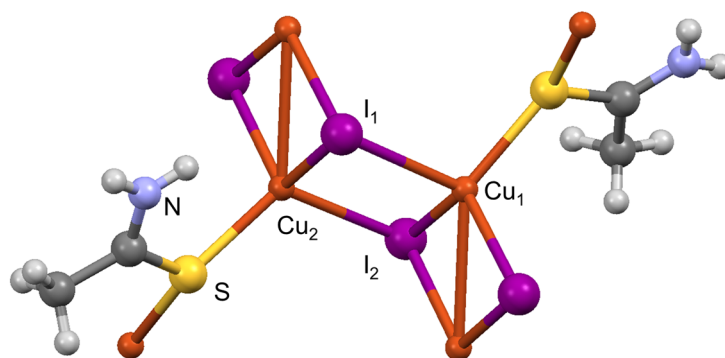


Figura 4.3.3. Vista del entorno de coordinación de los átomos de cobre y modos de coordinación de los ligandos en el polímero **14**.

Las distancias de enlace Cu-I y Cu-S presentan valores de entre 2.647-2.692 Å y 2.284-2.309 Å respectivamente. Por otro lado, los átomos de cobre no equivalentes presentan una distancia de 2.878 Å, ligeramente por debajo de la suma de radios de van der Waals (2.88 Å)²⁷. A través de los enlaces Cu-I, se generan dobles cadenas de tipo escalera, a lo largo de la dirección [100], quedando conectadas a través de los átomos de azufre de la tioacetamida, formando una red polimérica bidimensional (figura 4.3.4).

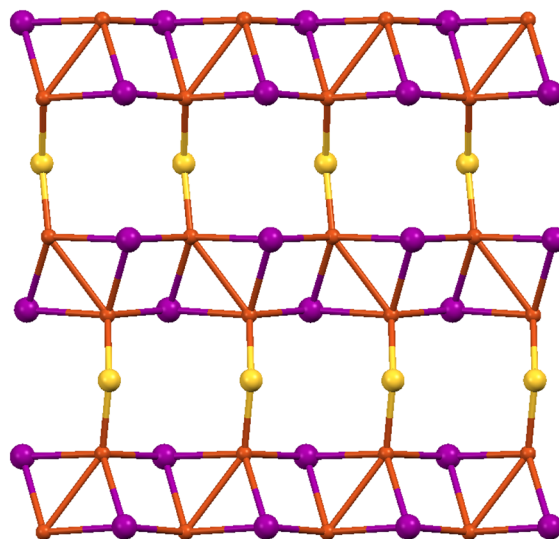


Figura 4.3.4. Vista de la red formada por las cadenas $[\text{Cu-I}]_n$ y los átomos de azufre de la tioacetamida, paralela al plano (001) en el compuesto **14**.

De la misma forma que en los polímeros de estequiometría 1:1, $[\text{CuX}(\text{TAA})]_n$ [$\text{X} = \text{Br}$ (**9**), I (**10**)], los grupos NH_2 de la TAA y los ligandos haluro establecen interacciones débiles de enlaces de hidrógeno, en el polímero **14** se dan el mismo tipo de interacciones, pudiéndose encontrar interacciones intramoleculares e intermoleculares con distancias $\text{N-H}\cdots\text{I}$ de 3.640 y 3.772 Å, respectivamente. En la figura 4.3.5 se representa el empaquetamiento de las láminas formadas en el polímero **14**, apilándose estas a lo largo de la dirección [001], así como los enlaces de hidrógeno presentes en el sólido.

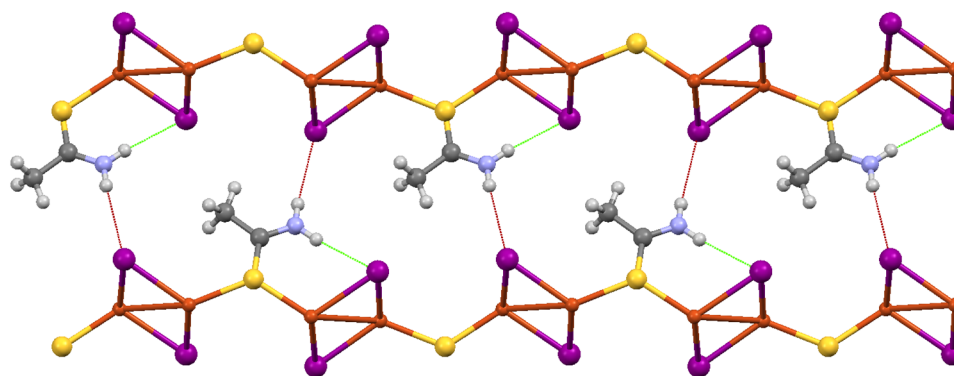


Figura 4.3.5. Vista del apilamiento de las láminas en el compuesto **14** a lo largo del eje a y de las interacciones de enlace de hidrógeno intramoleculares (verde) e intermoleculares (rojo).

Los polímeros de coordinación basados en este tipo de agregados, con haluros de cobre y en particular con dobles cadenas CuI, donde un ligando neutro conecta estas cadenas constituyendo una red bidimensional, son conocidos desde hace años³⁸⁻⁴³. En general, para la obtención de dichas estructuras se han utilizado ligandos N-dadores bidentados, siendo muy infrecuente el uso de ligandos S-dadores⁴⁴. El polímero **14** constituye el primer ejemplo de polímero 2D construido a partir de la unión de estas cadenas $[\text{Cu-X}]_n$ tipo escalera, a través de un único átomo puente, en este caso $\mu_2\text{-S}$ de la tioacetamida.

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (**15**)

El compuesto presenta una estructura molecular basada en una unidad dimetálica $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2$, estando coordinados dos ligandos tioacetamida a cada átomo de cobre(I) (figura 4.3.6 izquierda). Dentro de esta unidad dimérica, las distancias de enlace Cu-I toman valores de 2.637 y 3.002 Å, mientras que la distancia entre los centros metálicos Cu...Cu, cristalográficamente equivalentes, es de 3.678 Å. Por su parte, las distancias de enlace Cu-S alcanzan valores de 2.246 y 2.258 Å. Como se ha comentado en el capítulo 2, estos agregados rómbicos $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2$ son muy frecuentes en compuestos de coordinación con Cu(I) y haluros, participando normalmente ligandos N, S o P dadores⁴⁵⁻⁴⁷.

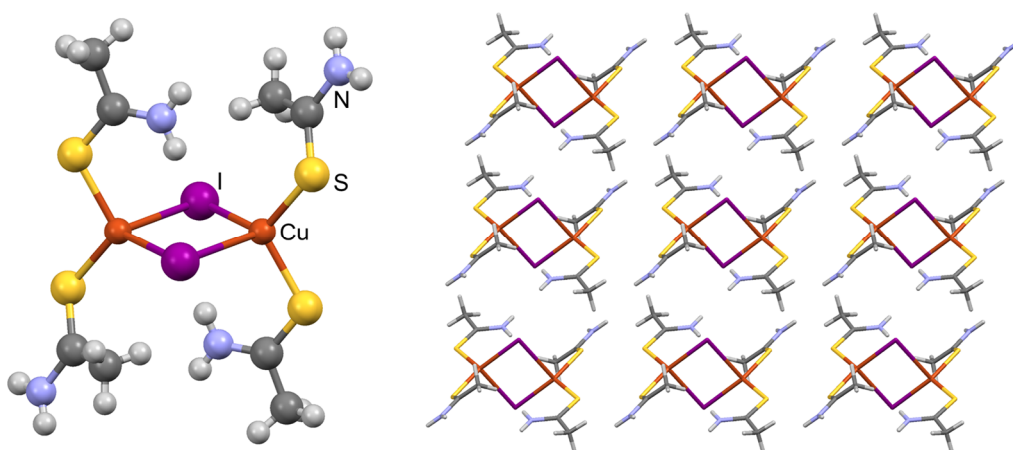


Figura 4.3.6. Representación de la estructura molecular de **15** (izquierda) y vista del empaquetamiento de estas entidades a lo largo del eje *b* (derecha).

El empaquetamiento cristalino de estas entidades moleculares tiene lugar mediante su apilamiento a lo largo de las direcciones cristalográficas [100] y [010] (figura 4.3.6, derecha). Como se ha visto anteriormente, la presencia de grupos NH_2 junto con halogenuros implica la aparición de interacciones de enlace de hidrógeno entre ambos grupos. En la estructura de **15** pueden distinguirse dos tipos de interacciones: intramolecular, con una distancia $\text{N-H}\cdots\text{I}$ de 3.756 Å e intermolecular con una distancia ligeramente mayor (3.786 Å). A través de estas interacciones intermoleculares se construyen cadenas monodimensionales a lo largo del eje cristalográfico a , interactuando cada dímero con dos entidades vecinas (figura 4.3.7).

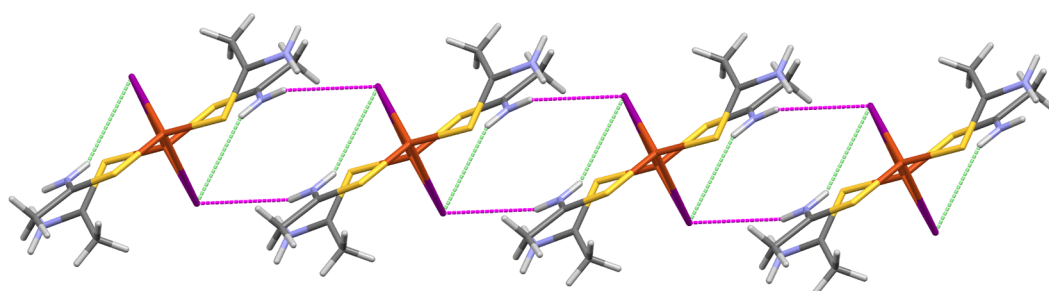


Figura 4.3.7. Vista de la cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{I}$ intermoleculares (magenta) a lo largo de la dirección cristalográfica [100], así como de las interacciones intramoleculares (verde) en el compuesto **15**.

4.3.4. ANÁLISIS TÉRMICO

La estabilidad térmica de los polímeros $[\text{Cu}_{2,6}\text{I}_{2,6}(\text{TAA})]_n$ (**13**) y $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$ (**14**) junto con la del polímero $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**) ha sido estudiada mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), habiéndose realizado todas las medidas bajo atmósfera de nitrógeno (figuras 4.3.8 y 4.3.9).

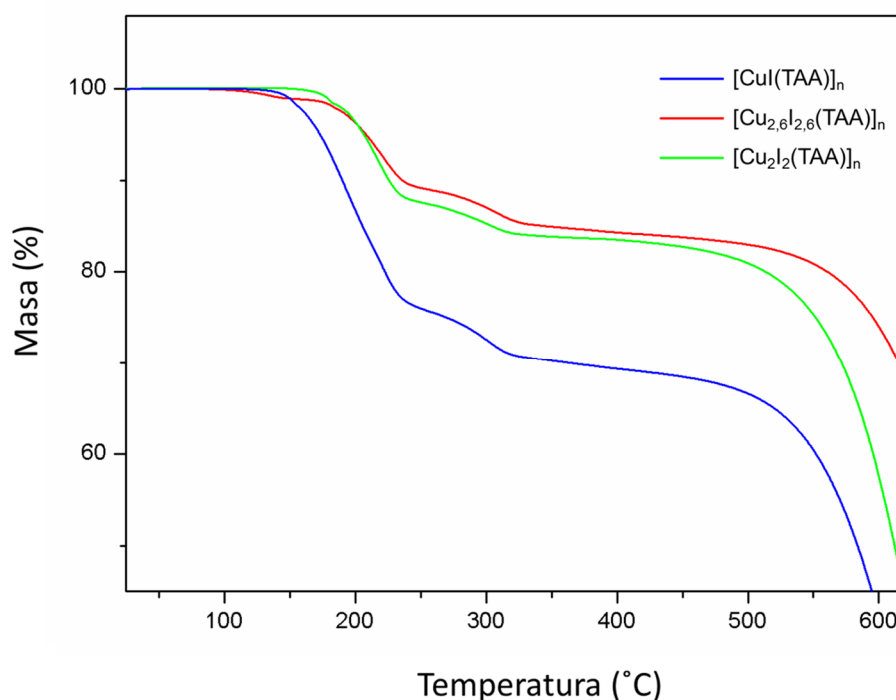


Figura 4.3.8. Termogramas de los compuestos **10** (azul), **13** (rojo) y **14** (verde) bajo atmósfera de nitrógeno.

Los datos de análisis térmico obtenidos para los compuestos **10,13** y **14** se recogen en la tabla 4.3.2. Estos resultados revelan un comportamiento térmico muy similar en los tres casos. Así, los termogramas de los polímeros **10,13** y **14** indican que estos son estables térmicamente hasta los 160-180 °C, experimentando a temperaturas superiores pérdidas en masa correspondientes a la pérdida de las moléculas de tioacetamida. A partir de las curvas DSC es posible relacionar estas transformaciones con procesos exotérmicos a 160, 177 y 176 °C respectivamente. Por otra parte, el residuo obtenido tras el calentamiento fue caracterizado como CuI, mediante difracción de rayos X de policristal, confirmando dicha pérdida.

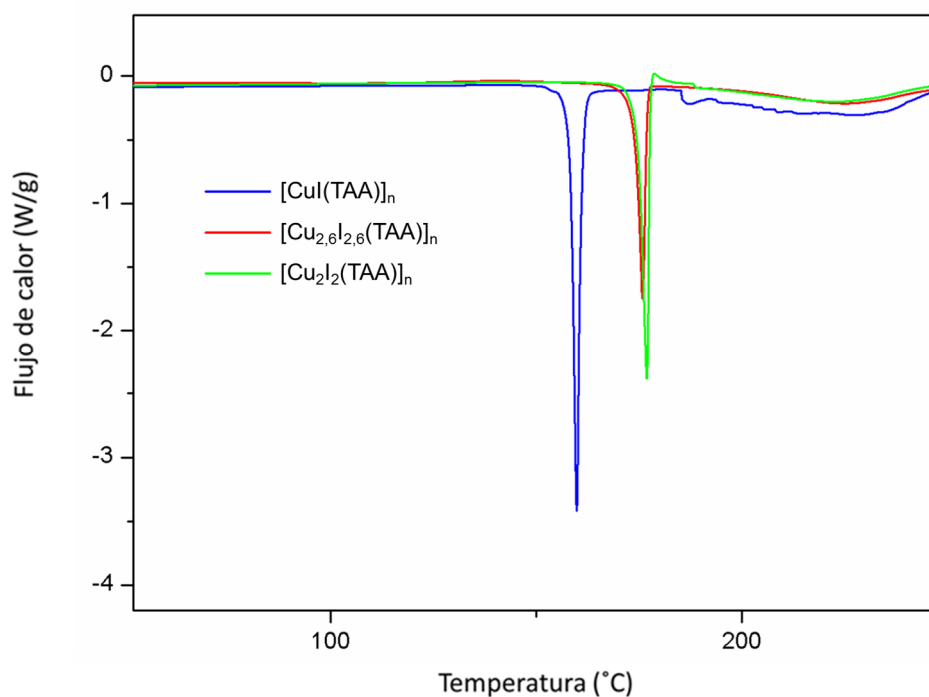


Figura 4.3.9. Curvas DSC de los compuestos **13** (rojo) y **14** (verde) bajo atmósfera de nitrógeno.

	T_i	T_f	T_p	ΔH	$\Delta m\%$ <i>exp.</i>	$\Delta m\%$ <i>teor.</i>	<i>Residuo</i>
$[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$	111	238	160	exo	23.2	22.0	CuI
$[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$	154	320	177	exo	15.8	14.1	CuI
$[\text{Cu}_{2,6}\text{I}_{2,6}(\text{TAA})]_n$	93	322	176	exo	14.4	11.6	CuI

Tabla 4.3.2. Datos del análisis térmico de los compuestos $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**), $[\text{Cu}_{2,6}\text{I}_{2,6}(\text{TAA})]_n$ (**13**) y $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$, (**14**). T_i = temperatura inicial; T_f = temperatura final; T_p = temperatura del pico DSC; ΔH = tipo de proceso según DSC; $\Delta m\%$ *exp.*= porcentaje de pérdida de masa experimental; $\Delta m\%$ *teor.*= porcentaje de pérdida de masa teórico; *Residuo*= residuo sólido.

4.3.5. PROPIEDADES FÍSICAS

4.3.5.1. Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica de los polímeros de coordinación **13** y **14** a temperatura ambiente, se ha determinado empleando el método de dos contactos. Los valores de conductividad obtenidos a partir de las gráficas I/V (figura 4.3.10) son: $2 \cdot 10^{-7}$ y $1 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente.

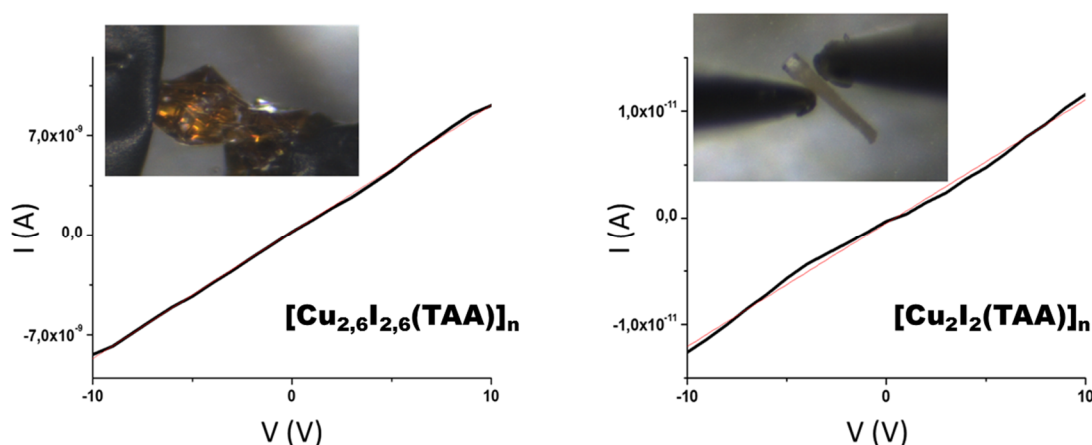


Figura 4.3.10. Gráficas I-V de los compuestos **13** y **14**. Insertadas, imágenes de los cristales empleados en las medidas.

En el caso del polímero **13**, el valor de conductividad encontrado es indicativo de un comportamiento semiconductor, estando en el mismo rango (10^{-6} - $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) que los polímeros con tioacetamida estudiados en el apartado 4.2.4.1. A pesar del elevado grado de desorden encontrado en la estructura cristalina de **13**, es posible relacionar su estructura con el comportamiento eléctrico observado. Así, los modos de coordinación de los ligandos, que actúan como doble o triple puente, dan lugar a una red extendida con una amplia conectividad entre los centros metálicos, pudiendo encontrar a su vez distancias Cu-Cu por debajo de la suma de los radios de van der Waals, favoreciendo todo ello la movilidad electrónica en el sólido.

Por su parte, el valor de conductividad eléctrica obtenido para el compuesto **14** indica que se trata de un compuesto semiconductor de baja conductividad, encontrándose por debajo de los valores publicados para otros polímeros de coordinación basados en dobles cadenas CuX con ligandos piridínicos⁴⁸⁻⁵⁰.

4.3.5.2. Propiedades ópticas

Con el objetivo de estudiar las propiedades luminiscentes de los compuestos **13-15**, se han registrado los espectros de emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$) en estado sólido y a temperatura ambiente, así como del ligando libre TAA (figura 4.3.11). Los compuestos muestran máximos de emisión a 420 y 469 nm y una débil banda de emisión a 620 nm, siendo la emisión del compuesto **13** mucho más débil. Por su parte, el ligando libre presenta máximos a 416, 469 y 622 nm, por lo que es posible relacionar la luminiscencia de los compuestos con transiciones centradas en el ligando, presentando estos compuestos un comportamiento luminiscente similar a los análogos $[\text{CuX}(\text{TAA})]_n$ ($\text{X} = \text{Br}$, **9**; I , **10**) estudiados en el apartado anterior.

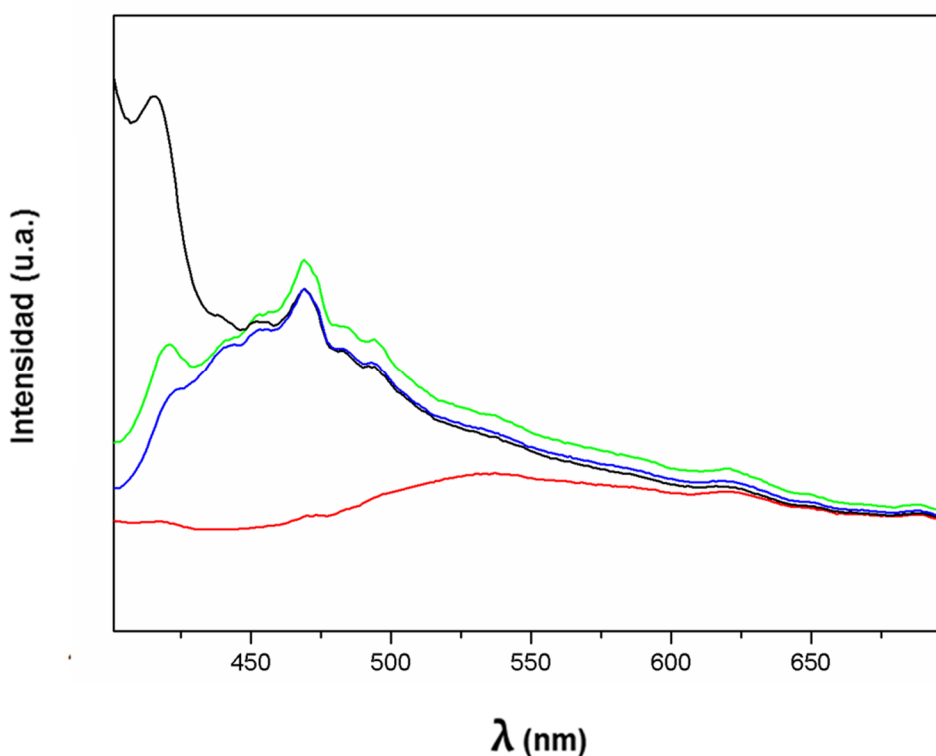


Figura 4.3.11. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente de los compuestos **13** (rojo), **14** (verde), **15** (azul), y el ligando TAA (negro). $\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$.

4.3.6. NANOPROCESAMIENTO DEL POLÍMERO $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (**13**). OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE ESPESOR NANOMÉTRICO

Como se ha comentado anteriormente, la adición de disoluciones de CuI y TAA con estequiometría 1:1 y 2:1, en acetonitrilo, sobre agua, conduce a la formación de películas delgadas del polímero **13** en la interfase aire-agua. Debido al interés del uso de los polímeros de coordinación en el ámbito de la nanociencia, se ha realizado un estudio, con el objetivo de evaluar sus propiedades en la nanoescala.

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA

Para la preparación de películas delgadas del polímero **13** sobre diferentes sustratos, se adicionaron 50 μL de una disolución de CuI y TAA (2:1) en acetonitrilo ($[\text{CuI}] = 10^{-1} \text{ M}$; $[\text{TAA}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) sobre agua milli-Q contenida en una placa Petri ($\varnothing = 4.5 \text{ cm}$). Dicha adición provocó la precipitación inmediata de sólido, quedando retenidas en la interfase aire-agua películas con dimensiones laterales próximas al centímetro. Las películas fueron transferidas al sustrato mediante el método *Langmuir-Schaefer* (LS) (figura 4.2.23) y secadas bajo una corriente de argón. Siguiendo este procedimiento se han transferido películas delgadas a diferentes sustratos, como vidrio, SiO_2 , cuarzo, oro y HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*).

Con el fin de caracterizar las películas formadas, se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X de incidencia rasante sobre el film depositado en superficies de SiO_2 . Los difractogramas obtenidos no presentaron picos de difracción, debido a la baja concentración de la disolución utilizada, por lo que se empleó una disolución más concentrada ($[\text{CuI}] = 1 \text{ M}$; $[\text{TAA}] = 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) obteniendo de esta manera un mayor grado de recubrimiento. Del experimento de difracción de rayos X de incidencia rasante realizado, se obtuvieron difractogramas correspondientes a **13** (figura 4.3.12).

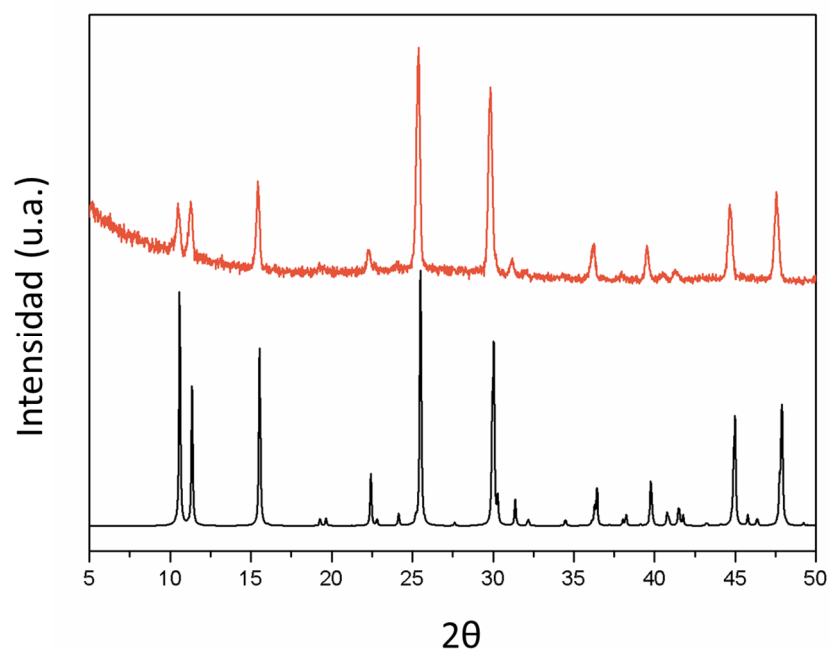


Figura 4.3.12. Difractograma de rayos X de incidencia rasante ($\alpha = 0.5^\circ$) de la película delgada depositada sobre una superficie de SiO_2 (naranja) y difractograma de rayos X en polvo simulado de **13** (negro).

CARACTERIZACIÓN POR AFM

Las figuras 4.3.13-15 muestran las imágenes obtenidas por AFM de fragmentos de las películas delgadas de $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$, (**13**), preparadas según se ha indicado anteriormente y depositadas sobre un sustrato de SiO_2 , vidrio y HOPG respectivamente, con un rango de alturas comprendido entre 20 y 40 nm y con dimensiones laterales de varias micras. La rugosidad media de las láminas es baja (ca. 5 nm). La figura 4.3.14 muestra pliegues y arrugas característicos de materiales bidimensionales. El perfil de los bordes de las láminas mostradas en la figura 4.3.15, parecen apuntar a que las dimensiones laterales que estas presentan, son consecuencia de la fragmentación de una lámina de dimensiones mayores, posiblemente ocasionada durante el proceso de transferencia al sustrato.

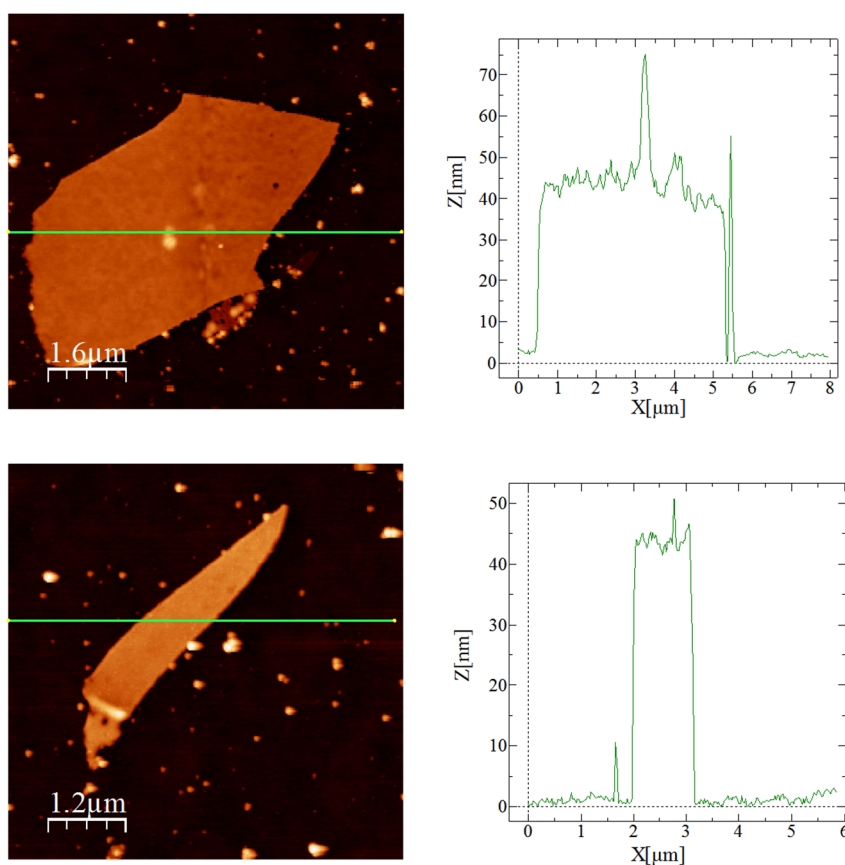


Figura 4.3.13. Imágenes topográficas de AFM de las películas formadas por el polímero **13** sobre SiO_2 (izquierda) junto con el perfil de altura indicado por la línea verde (derecha).

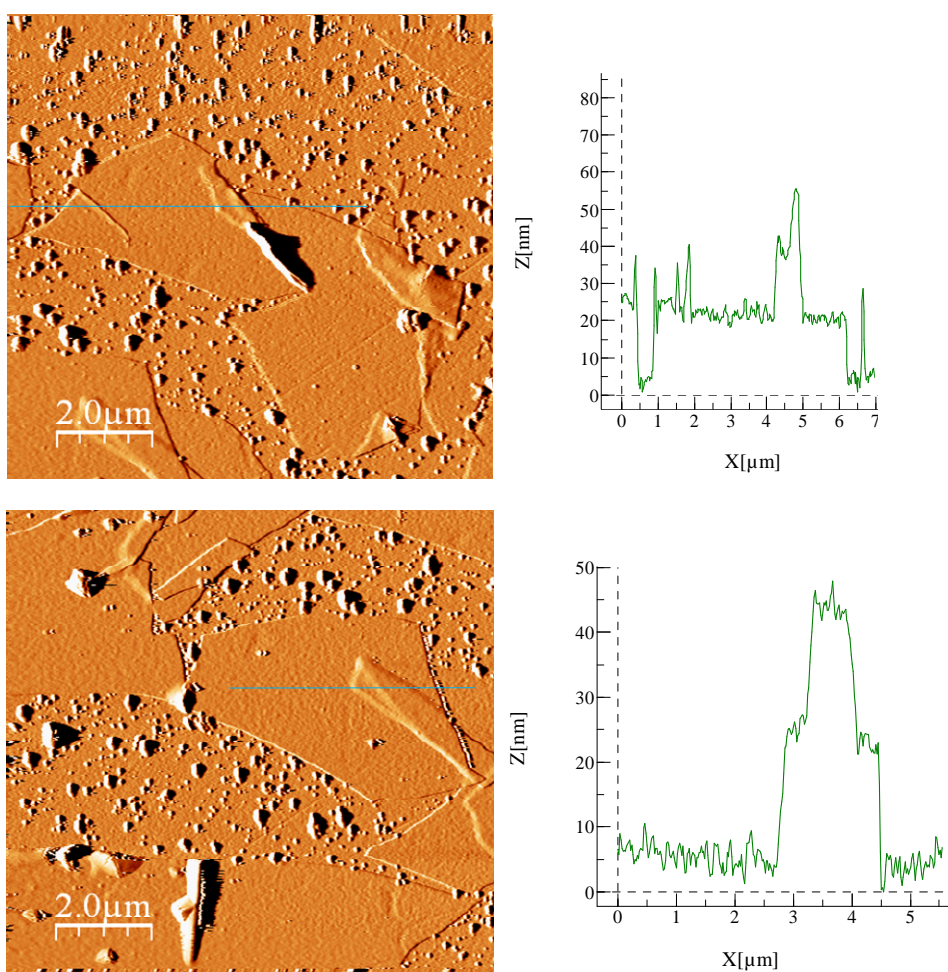


Figura 4.3.14. Imágenes topográficas de AFM de las películas formadas por el polímero **13** sobre vidrio (izquierda) junto con el perfil de altura indicado por la línea azul (derecha).

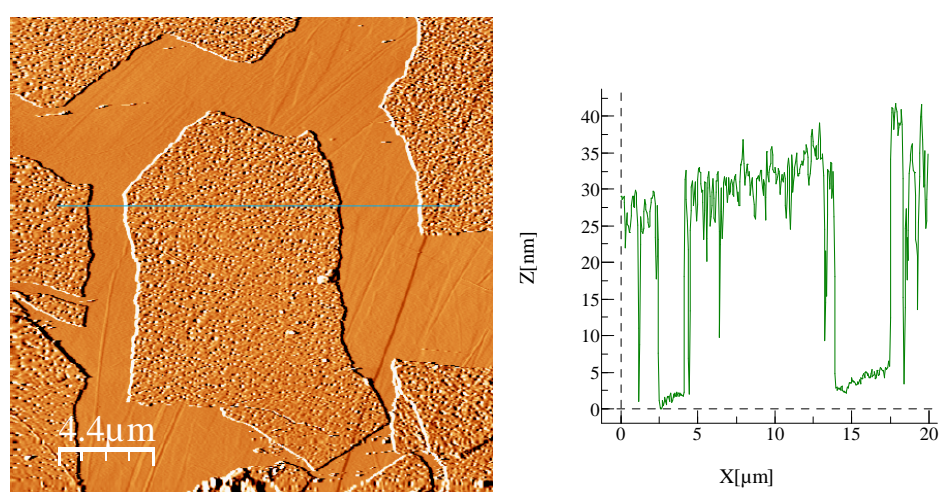


Figura 4.3.15. Imagen topográfica de AFM de las películas formadas por el polímero **13** sobre HOPG (izquierda) junto con el perfil de altura indicado por la línea azul (derecha).

ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Para evaluar la resistencia mecánica de las películas delgadas obtenidas, se llevó a cabo la deposición de las mismas sobre una rejilla de cobre con agujeros cuadrados ($19 \times 19 \mu\text{m}^2$). El análisis de estas superficies mediante microscopía electrónica de barrido de emisión campo (FE-SEM), permitió detectar láminas suspendidas con dimensiones laterales superiores a los $100 \mu\text{m}$ (figura 4.3.16).

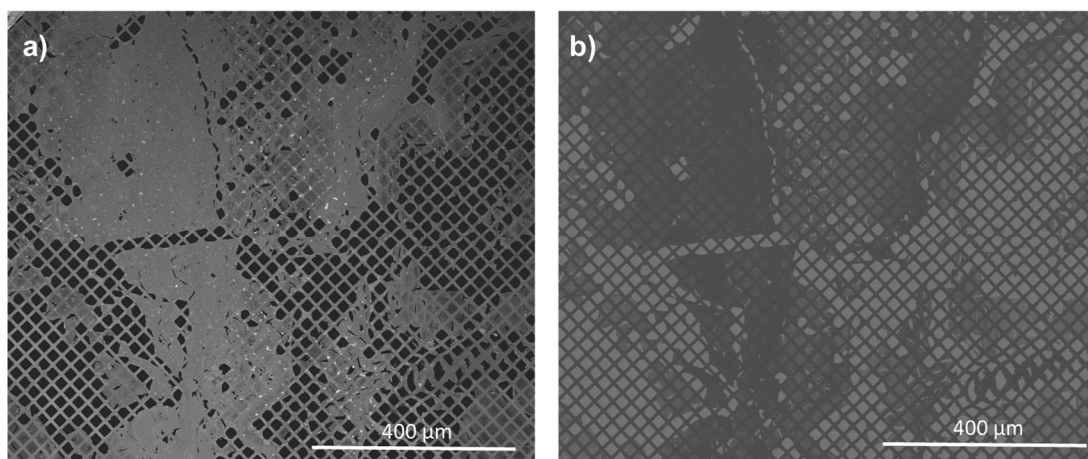


Figura 4.3.16. Imágenes FE-SEM de las películas delgadas de **13** depositadas sobre una rejilla de cobre con agujeros de $19 \times 19 \mu\text{m}^2$, empleando un detector ETD (a) y un detector STEM (b).

En vista de estos resultados, se llevó a cabo la deposición sobre una superficie de SiO_2 con agujeros de diferentes tamaños ($1\text{-}2 \mu\text{m}$), caracterizándolas mediante AFM. Las películas estudiadas presentaban alturas de entre 4 y 5 nm , con dimensiones laterales de varias micras. El estudio topográfico de estas superficies permitió encontrar zonas agujereadas donde la películas permanecían completa o parcialmente suspendidas, encontrando a su vez zonas donde estas habían colapsado (figura 4.3.17).

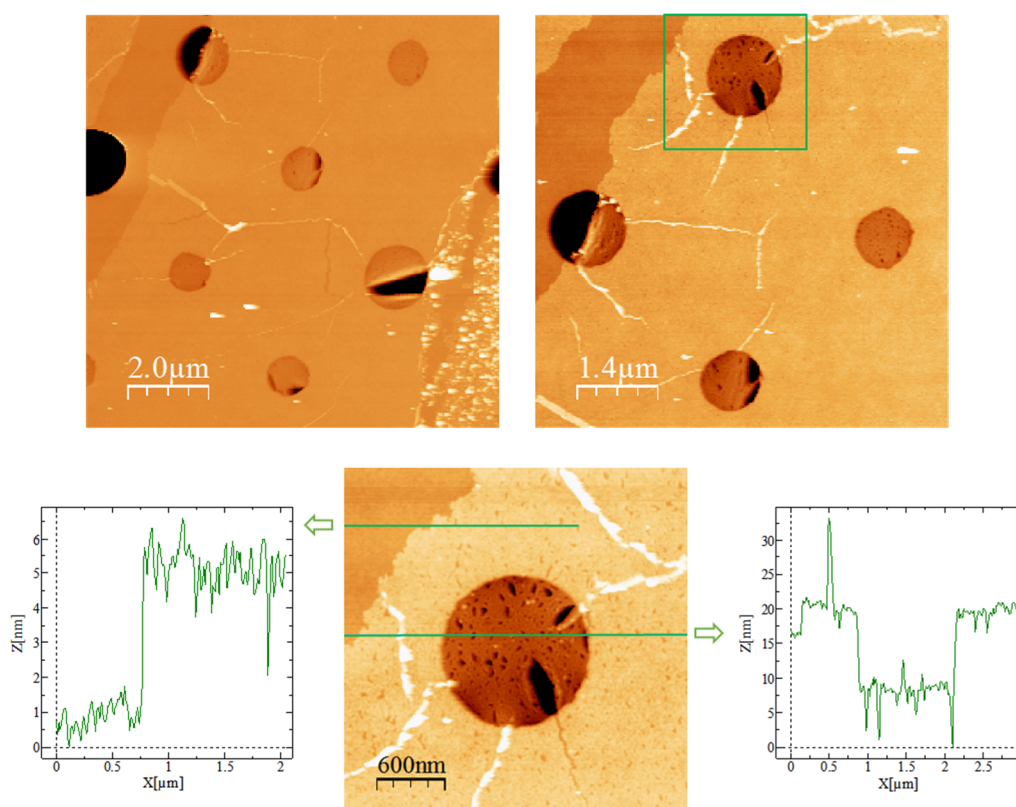


Figura 4.3.17. Imagen topográfica de AFM de las películas formadas por el polímero **13** sobre una superficie de SiO₂ con agujeros (arriba). Detalle de un agujero parcialmente recubierto junto con los perfiles de altura indicados por las líneas verdes (abajo).

DETERMINACIÓN DE LA TRANSPARENCIA

Las películas delgadas de **13** transferidas a superficies de cuarzo y vidrio muestran un alto grado de transparencia (figura 4.3.18). Para la determinación de la transparencia de las mismas, se prepararon películas del compuesto $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ sobre superficies de cuarzo, siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad. La medida de la absorbancia (A) de estas superficies, permitió calcular la transmitancia ($T\%$) según $T=10^{-A}$ (figura 4.3.19). Debido a la absorción en la zona UV por parte del polímero, la transparencia aumenta a longitudes de onda mayores, con valores de transmitancia superiores al 70% en la zona visible. Los valores de $T\%$ para algunas longitudes de onda se recogen en la tabla 4.3.3.



Figura 4.3.18. Fotografía de una película delgada del compuesto **13** depositada sobre una superficie de cuarzo.

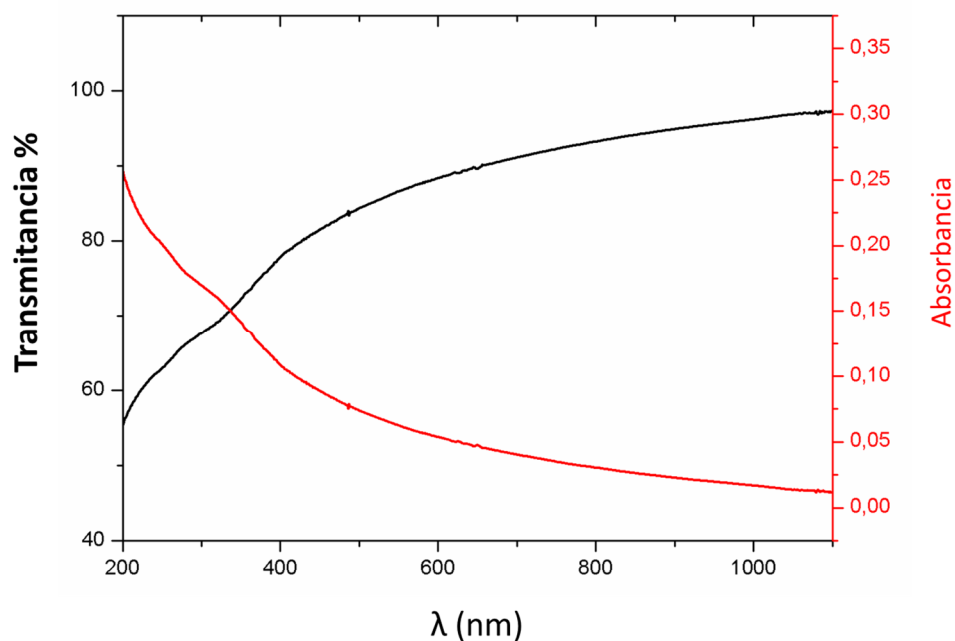


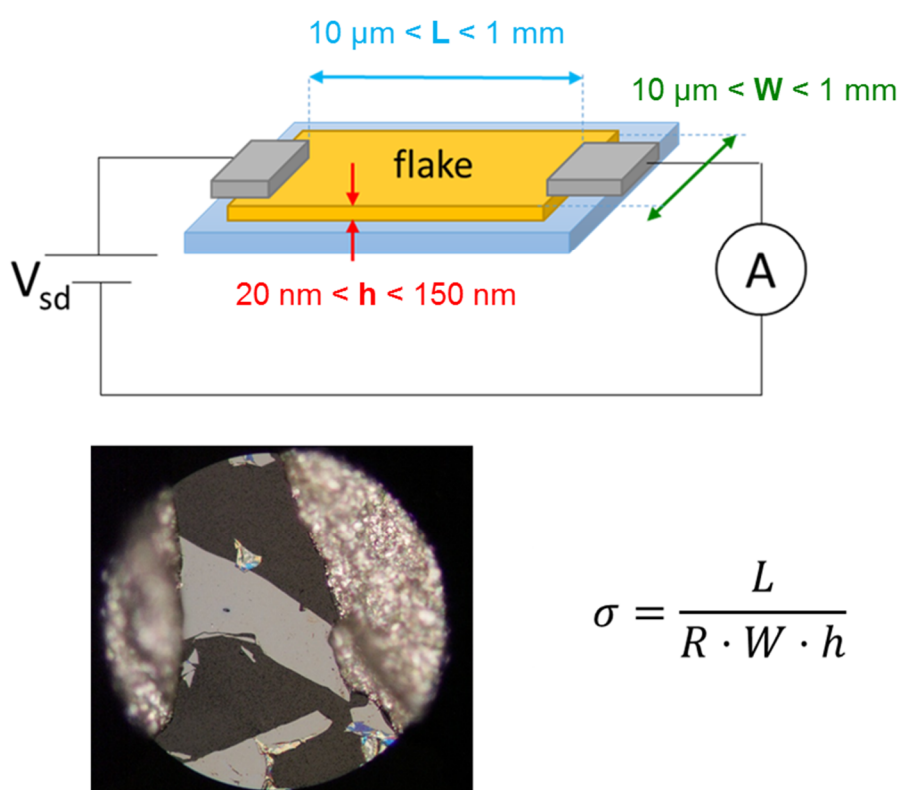
Figura 4.3.19. Espectro de absorbancia (A) obtenido de las películas delgadas de **13** depositadas sobre cuarzo y su conversión a transmitancia (T%) según $T=10^{-A}$.

λ (nm)	200	400	600	800	1000
T(%)	55.4	77.8	88.4	93.2	96.2

Tabla 4.3.3. Valores de transmitancia (T%) obtenidos a diferentes longitudes de onda (λ) de las películas delgadas de **13** depositadas sobre cuarzo.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS

Con el objetivo de evaluar el efecto sobre las propiedades eléctricas del confinamiento en la nanoescala, se realizaron medidas de la conductividad eléctrica de las películas delgadas del compuesto **13**. Para ello, se prepararon muestras sobre vidrio siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, estableciendo el contacto eléctrico con dos electrodos de plata (figura 4.3.20).



$$\sigma = \frac{L}{R \cdot W \cdot h}$$

Figura 4.3.20. Representación esquemática del sistema empleado para la determinación de la conductividad eléctrica de las películas delgadas del compuesto **13** (arriba). Fotografía de microscopía óptica de una de las películas empleadas en las medidas (abajo).

De esta forma, se realizaron medidas a temperatura ambiente de la conductividad eléctrica, adquiriendo las respectivas curvas I/V (figura 4.3.21), obteniendo el valor de la resistencia (R) como la pendiente de dichas curvas. La conductividad de cada muestra fue determinada según la expresión $\sigma = L/(R \cdot W \cdot h)$, donde el espesor (h) de cada muestra fue determinado mediante AFM.

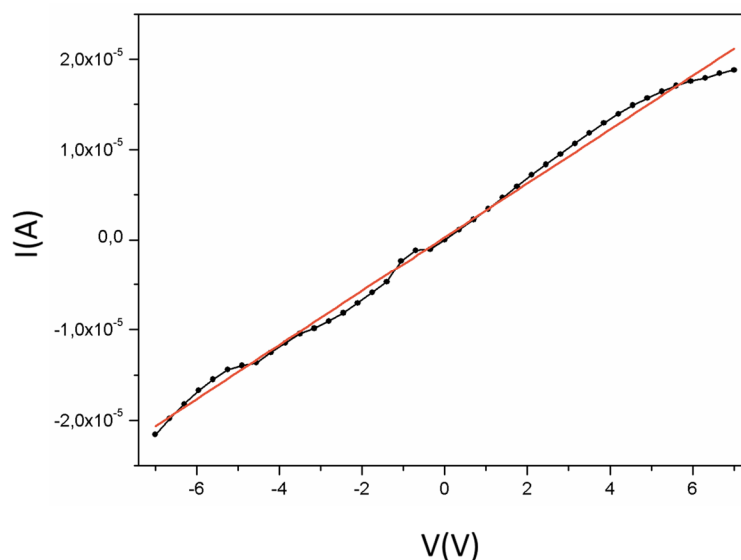


Figura 4.3.21. Gráfica I-V de una de las películas delgadas utilizadas en la determinación de la conductividad eléctrica del compuesto **13**.

Las películas empleadas en las medidas presentaban un espesor variable (20-150 nm), no observándose una relación directa entre los valores de conductividad y el espesor de las muestras. A partir de los valores de conductividad eléctrica obtenidos, se estimó un valor promedio de $4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, varios órdenes de magnitud superior que el encontrado al medir monocristales del compuesto $2\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Recientemente, se han publicado diversos trabajos que ponen de manifiesto el gran potencial de los métodos *bottom-up* en la síntesis de polímeros de coordinación nanoestructurados, con excelentes propiedades eléctricas. En la tabla 4.3.4 se recogen los valores de conductividad de estos compuestos junto con los obtenidos para el compuesto **13**, así como el método y morfología empleado en las medidas.

A pesar de que no se conocen los datos de conductividad del material en volumen, y de que los métodos empleados son distintos, los resultados presentes en la bibliografía apuntan a una mejora de la conductividad eléctrica como consecuencia del confinamiento de las especies metalo-orgánicas en la nanoescala, siendo este efecto mucho más pronunciado en el caso del polímero **13**.

Conductividad (S/cm)		
$\text{Ni}_3(\text{HITP})_2^{51}$	<i>pastilla</i> ^a	2
	<i>film</i> ^c (h= 500 nm)	40
$\text{Ni-BHT}^{52, 53}$	<i>pastilla</i> ^a	0.15
	<i>film</i> ^c (h= 1 μm)	160
Cu-BHT^{54}	<i>film</i> ^b (h= 20-140 nm)	750-1580
$[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (13)	<i>cristal</i> ^a	$2 \cdot 10^{-7}$
	<i>film</i> ^a (h= 20-140 nm)	0.1-14

Tabla 4.3.4. Valores de conductividad para nanomateriales 2D basados en PCs. ^aMétodo de dos contactos. ^bMétodo de cuatro contactos. ^cMétodo de van der Pauw. HITP= 2,3,6,7,10,11-hexaiminotrifeníleno, BHT= bencenohexatiol, TAA= tioacetamida.

Debido a que el estudio de estos sistemas es muy reciente, aun plantea retos, como el aumento de la cristalinidad y disminución del espesor de las láminas, que permitan investigar las propiedades de transporte intrínsecas de estos materiales; así como la realización de cálculos teóricos, que ayuden a comprender los mecanismos de conducción y finalmente, la aplicación de estos nanomateriales en dispositivos.

4.4. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu CON TIOACETAMIDA Y LIGANDOS N-HETEROCÍCLICOS BIDENTADOS

4.4.1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de nuevos materiales funcionales, la obtención de polímeros de coordinación mixtos, con presencia de distintos ligandos orgánicos, supone una estrategia que en los últimos años ha sido explorada por muchos investigadores⁵⁵. Frente al uso de un único tipo de ligandos, esta aproximación abre la posibilidad de obtener compuestos con una amplia diversidad estructural y mayor riqueza en cuanto a sus propiedades⁵⁶.

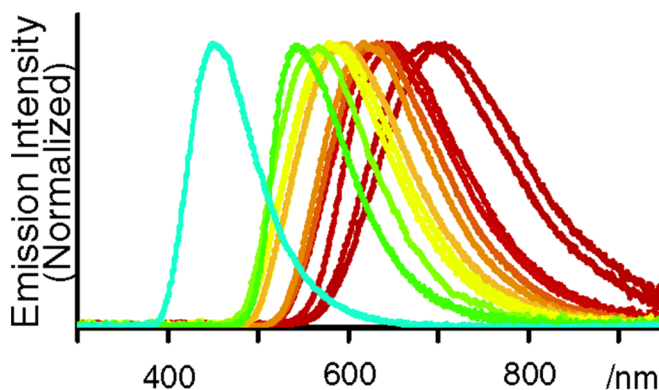


Figura 4.4.1. Espectros de emisión de la serie de compuestos $[\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)(\text{L})_n]$ con varios ligandos N-heteroaromáticos mono y bidentados ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = 4,4'$ -bipiridina, pirazina, pirimidina, 1,5-naftiridina, 1,6-naftiridina, quinazolina, *N,N*-dimetil-4-aminopiridina, 3-benzoilpiridina, 4-benzoilpiridina; $n = 1, 2$)⁴⁷.

Dado que las propiedades físicas y químicas de estos compuestos dependen en muchas ocasiones de la naturaleza de los ligandos orgánicos empleados, la adecuada selección de los bloques de construcción resulta un factor determinante en el diseño de estos sólidos. En este sentido, los polímeros de coordinación basados en ligandos bidentados lineales N-heteroaromáticos, ofrecen la oportunidad de obtener sólidos con interesantes propiedades ópticas^{57, 58}. Por ejemplo, algunos compuestos monovalentes de cobre(I) con este tipo de ligandos presentan propiedades luminiscentes modulables^{21, 59}, siendo posible encontrar emisión dentro del rango azul-rojo dependiendo de factores estructurales⁴⁷. Cabe destacar que estos ligandos ya han sido ampliamente utilizados en la preparación de polímeros de coordinación tipo $[(\text{CuX})_x\text{L}_y]_n$ ^{39, 41, 42, 60-66} ($\text{L} =$ ligando

N-heteroaromático), habiéndose realizado diferentes estudios de sus propiedades fotoluminiscentes y presentando emisiones comprendidas entre 500–750 nm⁶⁷.

Dentro de este tipo de ligandos, la 4,4'-bipiridina y la pirazina, desde el punto de vista estructural, han demostrado ser muy adecuados en la construcción de polímeros de coordinación. El uso de estos ligandos ha dado lugar a la formación de arquitecturas supramoleculares muy diversas, encontrándose un gran número de ejemplos en la bibliografía de polímeros mono, bi y tridimensionales⁶⁸⁻⁷⁰.

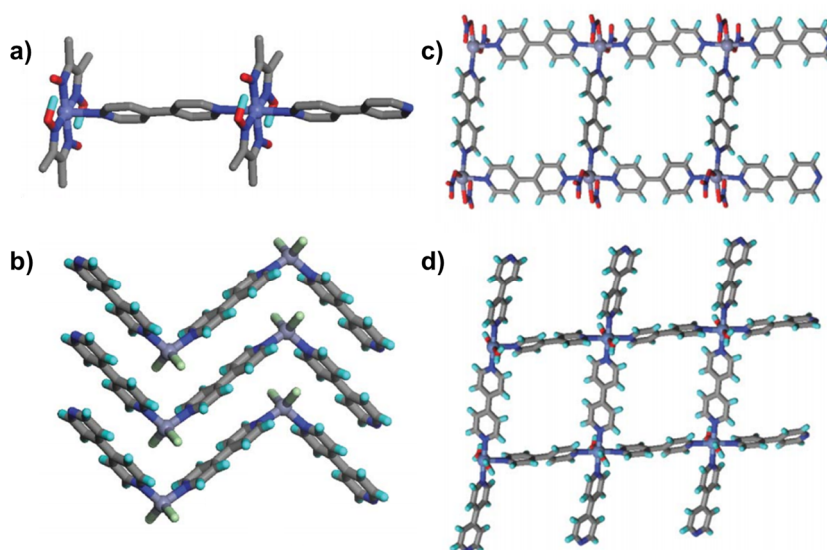


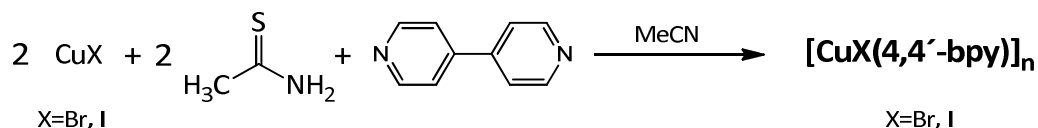
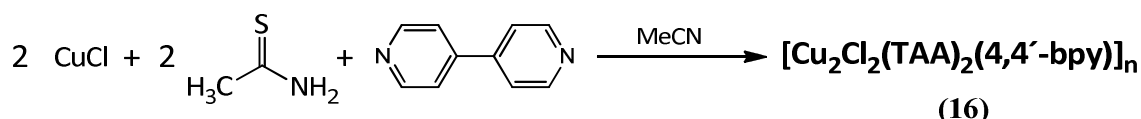
Figura 4.4.2. Motivos estructurales más recurrentes en PCs con metales de transición y 4,4'-bipiridina⁶⁸: (a) cadena lineal; (b) cadena en zigzag; (c) escalera; (d) rejilla cuadrada.

En los apartados anteriores se ha recogido el trabajo de investigación realizado en la síntesis y caracterización de polímeros de coordinación basados en los halogenuros de cobre(I) y plata(I), y el ligando tioacetamida. En el caso de los compuestos de cobre, los estudios en disolución de los polímeros $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**) y $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**) han puesto de manifiesto la naturaleza reversible de la interacción entre los ligandos y el átomo metálico, haciendo que el sistema CuX/TAA , se encuentre en equilibrio dinámico y por tanto la formación de un determinado compuesto dependa de factores como la proporción relativa de los diferentes reactivos o su cinética (apartado 4.3).

Tomando este trabajo como punto de partida, y con el objetivo de encontrar compuestos con una mayor variedad estructural e interesantes propiedades, se ha llevado a cabo un estudio de la química supramolecular de coordinación del sistema ternario CuX/TAA/L ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), siendo L un ligando N-heterocíclico bidentado: 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) y pirazina (pyz).

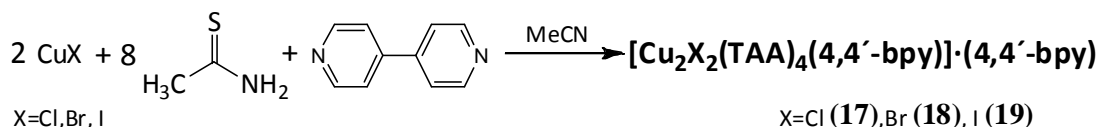
4.4.2. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD

Las reacciones directas llevadas a cabo entre los haluros de cobre(I), la tioacetamida (TAA) y los ligandos bidentados N-heteroaromáticos 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) y pirazina (pyz) han permitido la obtención de cinco nuevos compuestos de coordinación: $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (**16**) $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (X= Cl (**17**), Br (**18**), I (**19**)) y $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (**20**).



Esquema 4.4.1. Reacciones llevadas a cabo entre los diferentes haluros de Cu(I), TAA y 4,4'-bpy en acetonitrilo, empleando una relación estequiométrica CuX:TAA:4,4'-bpy (2:2:1).

La síntesis directa entre los diferentes haluros de Cu(I) y los ligandos TAA y 4,4'-bpy en acetonitrilo a temperatura ambiente, empleando una relación estequiométrica CuX:TAA:4,4'-bpy (2:2:1) (esquema 4.4.1), condujo en el caso del CuCl, a la formación del polímero de coordinación **16** como sólido microcristalino, caracterizado por FT-IR, análisis elemental y difracción de rayos X en polvo. Sin embargo, cuando la reacción se realizó empleando CuBr o CuI, en las mismas condiciones, se obtuvieron los polímeros de coordinación $[\text{CuBr}(4,4'\text{-bpy})]_n$ y $[\text{CuI}(4,4'\text{-bpy})]_n$, ya conocidos^{60, 62}.



Esquema 4.4.2. Reacciones llevadas a cabo en la síntesis de los compuestos **17-19**.

Debido a la mayor afinidad mostrada por los haluros de cobre con Br y I por la 4,4'-bpy frente a la tioacetamida y tratando de obtener compuestos con presencia de ambos ligandos, se llevaron a cabo reacciones empleando mayores cantidades de TAA. Sin embargo, la síntesis de polímeros de coordinación análogos a **16** no fue posible

mediante esta aproximación, si bien, se obtuvieron los compuestos moleculares mixtos $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**17**), Br (**18**) y I (**19**)) (esquema 4.4.2).

Dada la influencia del ratio $\text{CuX}:\text{TAA}:4,4'\text{-bpy}$ sobre la composición de los compuestos formados y con el propósito de profundizar en dicho efecto, se llevaron a cabo reacciones empleando diversas relaciones estequiométricas CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): $\text{TAA}:4,4'\text{-bpy}$, (acetonitrilo, temperatura ambiente). Los productos de reacción obtenidos se recogen en la tabla 4.4.1. Estos resultados muestran una clara diferencia en la reactividad en función del haluro empleado, existiendo un comportamiento diferente cuando se emplea el CuCl en relación a los haluros CuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Como se puede observar, la formación de compuestos con ambos ligandos, en el caso de CuBr y CuI , solo es posible en presencia de grandes cantidades de tioacetamida (ratio 2:8:1). Sin embargo, independientemente del halogenuro de partida, a medida que la proporción de TAA es mayor, la formación de los compuestos $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ predomina, no detectándose especies de composición $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]$ al trabajar con los haluros CuX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

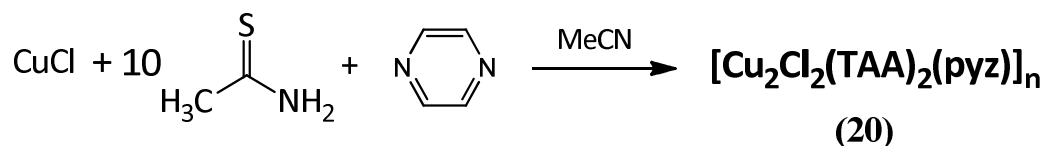
$\text{CuX}:\text{TAA}:4,4'\text{-bpy}$			
X	2:2:1	2:4:1	2:8:1
Cl	16	16	17
Br	$[\text{CuBr}(4,4'\text{-bpy})]_n$	$[\text{CuBr}(4,4'\text{-bpy})]_n$	18
I	$[\text{CuI}(4,4'\text{-bpy})]_n$	$[\text{CuI}(4,4'\text{-bpy})]_n$	19

Tabla 4.4.1. Reacciones llevadas a cabo entre los haluros de Cu(I) , TAA y $4,4'\text{-bpy}$ empleando diferentes relaciones estequiométricas de reactivos.

Por otra parte, puesto que la formación de las especies diméricas $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]$ siempre requiere de la presencia de una molécula adicional de $4,4'\text{-bpy}$, el método de síntesis descrito para la obtención de estos compuestos implica el uso de un equivalente de $4,4'\text{-bipridina}$ junto con un exceso de TAA.

En el caso de la pirazina, también se llevaron a cabo reacciones entre los haluros de cobre(I) y los dos ligandos, en acetonitrilo y temperatura ambiente, empleando una relación estequiométrica $\text{CuX}:\text{TAA}:\text{pyz}$ (2:2:1). En el caso de CuCl y CuBr , la reacción directa trajo consigo la formación de los compuestos $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$ y $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**), descritos anteriormente. Sin embargo, cuando se utilizó CuI , se obtuvo el polímero de

coordinación $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{pyz})]_n$, cuya estructura cristalina ya era conocida⁴², siendo isoestructural con los compuestos $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{pyz})]_n$ de cloro⁶⁵ y bromo⁶⁶ ya publicados.



Esquema 4.4.3. Reacción llevada a cabo en la síntesis de **20**.

Con el objetivo de obtener compuestos con presencia de ambos ligandos, siguiendo la misma aproximación que en el caso de la 4,4'-bpy, se realizaron reacciones con los haluros CuCl y CuBr, empleando un exceso de pirazina (tabla 4.4.2). En el caso del CuCl, la reacción llevada a cabo con una estequiometría CuCl:TAA:pyz (1:1:10) permitió la síntesis del polímero de coordinación $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (**20**) (esquema 4.4.3). Sin embargo, cuando se partió de CuBr, el aumento de la cantidad de pirazina empleada provocó la formación de compuestos sin tioacetamida, habiéndose aislado el polímero de coordinación $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{pyz})]_n$ ⁶⁶. En el caso del CuI, puesto que la reacción con relación estequiométrica CuX:TAA:pyz (2:2:1), conduce a la formación del compuesto $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{pyz})]_n$, se llevó a cabo la reacción empleando un equivalente más de TAA, obteniendo el compuesto dímero $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (**15**) (tabla 4.4.2). Por tanto, mediante el uso de diferentes estequiometrías de reacción, no ha sido posible la obtención de compuestos con presencia de TAA y pirazina al emplear CuBr y CuI.

CuX:TAA:pyz			
X	2:4:1	2:2:1	1:1:10
Cl		$[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$	20
Br		9	$[\text{CuBr}(\text{pyz})]_n$
I	15	$[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{pyz})]_n$	

Tabla 4.4.2. Reacciones llevadas a cabo entre los diferentes haluros de Cu(I), TAA y pyz empleando diferentes relaciones estequiométricas de reactivos.

4.4.3. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (**16**)

La estructura del compuesto **16** está basada en una unidad asimétrica formada por un átomo de cobre, un ligando cloruro terminal, una molécula de tioacetamida y un anillo piridínico de la molécula de 4,4'-bpy. Cada átomo de Cu(I) presenta un entorno tetraédrico ligeramente distorsionado (figura 4.4.3 arriba), coordinándose a dos átomos de azufre de dos ligandos tioacetamida, con unas distancias de enlace de 2.257 y 2.696 Å, a un átomo de cloro con una distancia Cu-Cl de 2.372 Å, y a una molécula de 4,4'-bipiridina a través del átomo de N con una distancia de enlace de 2.041 Å. La tioacetamida actúa como ligando doble puente asimétrico, conectando cada átomo de azufre dos centros metálicos, formándose una cadena lineal infinita $[\text{Cu-S}]_n$ a lo largo de la dirección [001]. Los ángulos Cu-S-Cu de las cadenas tienen valores de 108.41° y 108.53° y el valor de la distancia Cu-Cu es de 4.025 Å. La orientación del ligando cloruro, que actúa como ligando terminal, y de la 4,4'-bpy, tiene lugar de manera alternada a lo largo de cada cadena. Cada molécula de 4,4'-bipiridina se coordina a dos átomos metálicos de diferentes cadenas $[\text{Cu-S}]_n$ quedando estas conectadas perpendicularmente (figura 4.4.3 abajo). De este modo, se constituye una red de coordinación bidimensional, en forma de lámina corrugada, que crece paralela al plano (100), quedando estas apiladas a lo largo del eje cristalográfico *a* (figura 4.4.4).

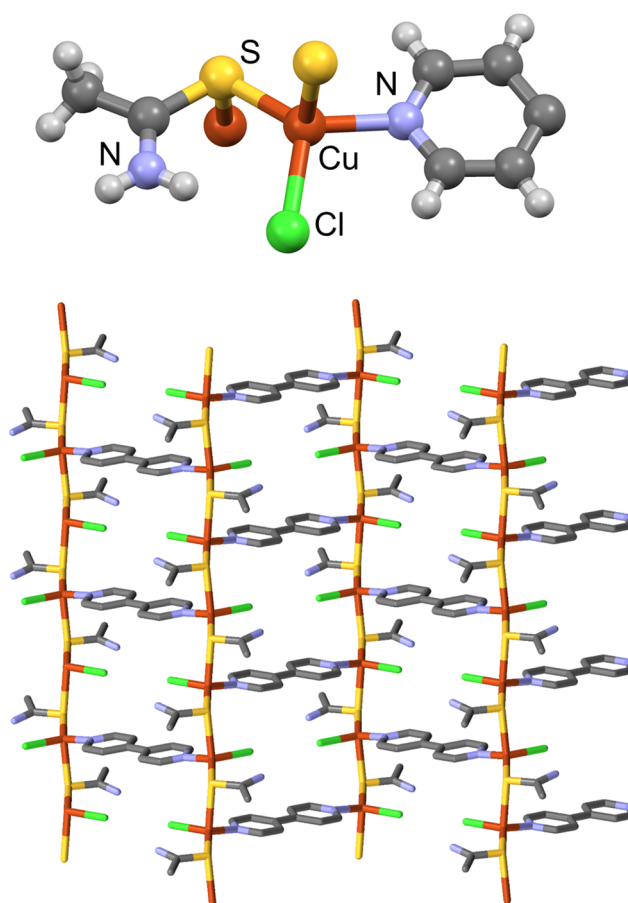


Figura 4.4.3. Vista del entorno de coordinación del cobre en el compuesto **16** (arriba). Representación de la red polimérica bidimensional formada por la unión de las cadenas $[\text{Cu-S}]_n$ a través de las moléculas de 4,4'-bpy (abajo).

Las posiciones de los átomos de cloro y los grupos NH_2 de la tioacetamida, permiten la existencia de interacciones débiles de enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ (figura 4.4.4), similares a las encontradas en los compuestos previamente caracterizados $[\text{MX}(\text{TAA})]_n$, ($\text{X} = \text{Br}$, **9**; I , **10**) (apartado 4.2) pudiendo distinguirse dos tipos de interacciones: intramoleculares, entre el grupo NH_2 de la tioacetamida y el átomo de cloro coordinados al mismo centro metálico, con una distancia $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ de 3.237 Å, e intermoleculares, entre grupos NH_2 y átomos de cloro de diferentes láminas, con una distancia $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ de 3.231 Å.

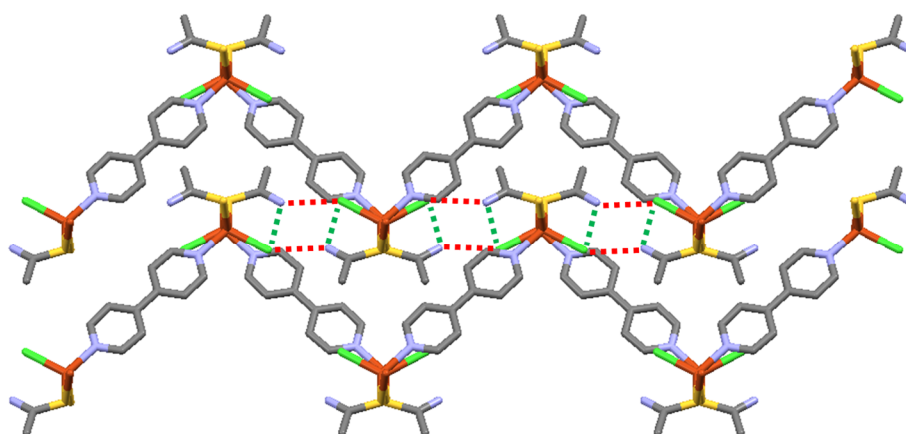


Figura 4.4.4. Vista del apilamiento de las láminas en **16**, mostrando los enlaces de hidrógeno intramoleculares (verde) e intermoleculares (rojo) presentes en su estructura.

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ (**17**)

La estructura molecular del compuesto **17** consiste en una entidad dimérica (figura 4.4.5) donde cada átomo de cobre está coordinado a dos moléculas de tioacetamida a través de los átomos de azufre, con unas distancias de enlace de 2.271 y 2.314 Å, a un ligando cloruro terminal (distancia Cu-Cl= 2.422 Å), y a un átomo de nitrógeno de la 4,4'-bpy que conecta los iones metálicos (distancia Cu-N= 2.098 Å). La estructura cristalina presenta además una molécula adicional de 4,4'-bpy por cada unidad dimérica.

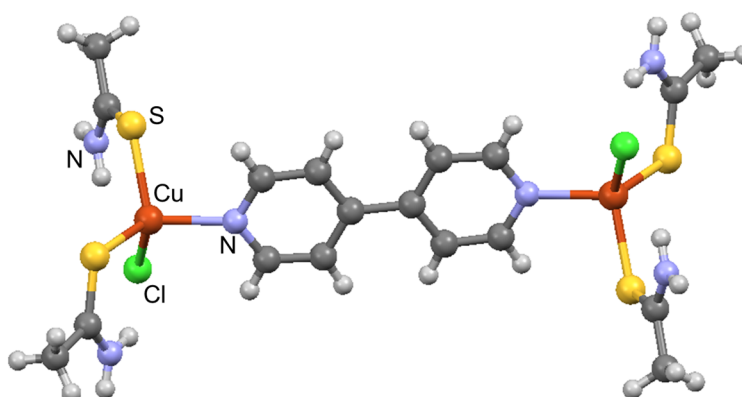


Figura 4.4.5. Representación de la estructura molecular del compuesto **17**.

Los enlaces de hidrógeno juegan un papel muy importante en la estructura supramolecular del compuesto, pudiéndose dar interacciones bifurcadas del grupo NH_2 de la TAA tanto con los ligandos cloruro como con las moléculas de 4,4'-bpy libres. La interacción por enlace de H entre los átomos de cloro y los grupos NH_2 hace que se formen cadenas lineales en zigzag conectándose cada unidad dimérica a otras dos (figura 4.4.6). En estas cadenas pueden apreciarse interacciones tanto intramoleculares, con distancias $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ de 3.256 y 3.373 Å, como intermoleculares con distancias $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ de 3.325 Å.

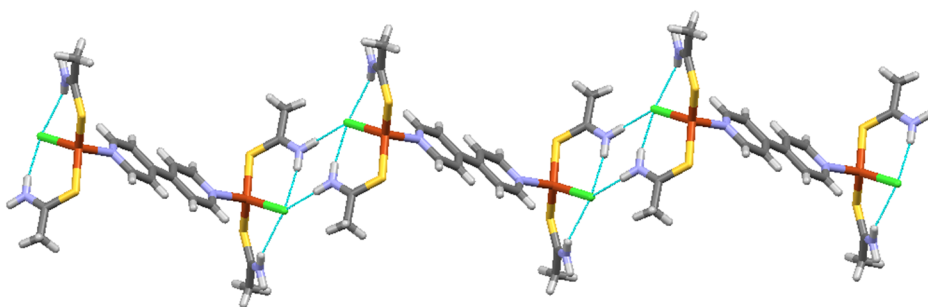


Figura 4.4.6. Vista de la cadena lineal formada a través de interacciones intermoleculares tipo $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ entre entidades diméricas, en el empaquetamiento cristalino del compuesto **17**.

Por su parte, la presencia de moléculas de 4,4'-bpy libres permite que se den interacciones intermoleculares de tipo $\text{N-H}\cdots\text{N}$, constituyéndose mediante estos enlaces de H cadenas lineales en zigzag (figura 4.4.7), con un valor de la distancia $\text{N-H}\cdots\text{N}$ de 2.968 Å. Estas moléculas de 4,4'-bpy libres quedan enfrentadas a las moléculas de 4,4'-bpy coordinadas con una distancia entre los anillos de 3.659 Å.

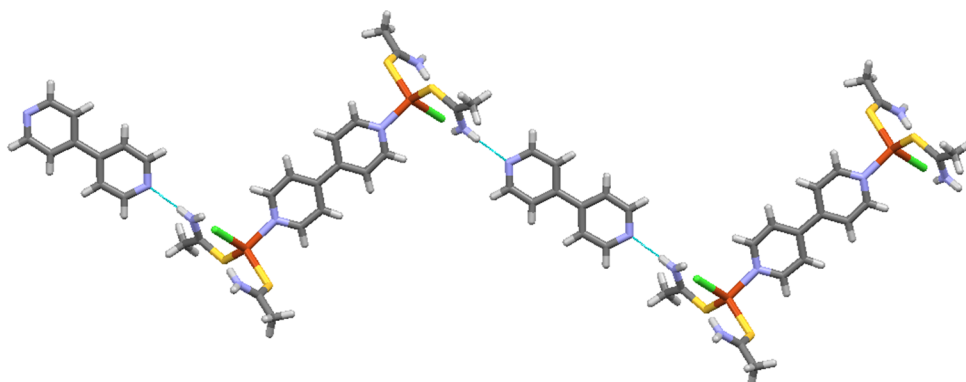


Figura 4.4.7. Representación de la cadena establecida mediante interacciones intermoleculares tipo $\text{N-H}\cdots\text{N}$ entre las entidades dimetálicas y las moléculas de 4,4'-bpy no coordinadas en la estructura cristalina del compuesto **17**.

Estructura cristalina de los compuestos $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ ($\text{X} = \text{Br}$, **18**; I , **19**)

En el caso de los compuestos **18** y **19** la estructura molecular es análoga a la del compuesto **17** (figura 4.4.8). En la tabla 4.4.3 se recogen los valores de las distancias de los enlaces más significativos. Además, al igual que en el compuesto **17**, la estructura presenta una molécula de 4,4'-bpy adicional por cada entidad dimérica.

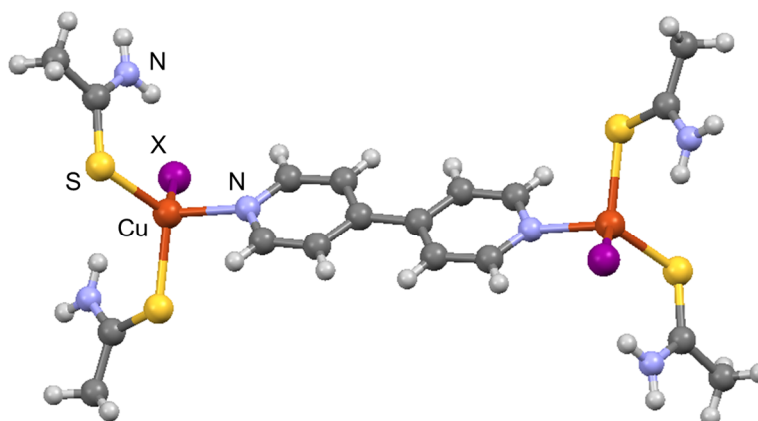


Figura 4.4.8. Representación de la estructura molecular de los compuestos **18** y **19**.

Del mismo modo que en el compuesto **17**, en los compuestos **18** y **19**, las interacciones de enlace de hidrógeno resultan determinantes en el ordenamiento supramolecular, encontrándose el mismo tipo de interacciones entre el grupo NH_2 como dador y los halógenos o el N de la 4,4'-bpy libre como átomos aceptores (tabla 4.4.3).

	Distancia (Å)		
	17	18	19
Cu-X	2.422	2.539	2.690
Cu-S	2.271 2.314	2.277 2.295	2.280 2.304
Cu-N	2.098	2.089	2.081
N-H...X (intramolecular)	3.256 3.373	3.456 3.541	3.613 3.620
N-H...X (intermolecular)	3.325	3.538	3.617
N-H...N (intermolecular)	2.968	2.964	2.930

Tabla 4.4.3. Valores de las distancias de enlace con los átomos de Cu y distancias de enlace de hidrógeno en los compuestos **17-19**.

En este caso, a diferencia de lo observado en $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$, a través de las interacciones intermoleculares tipo N-H...X, cada unidad dimérica se conecta a otras cuatro, formando un red bidimensional paralela al plano (101) (figura 4.4.9). Por otro lado, la interacción tipo N-H...N entre la 4,4'-bpy libre y los grupos NH_2 es, al igual que en el compuesto **17**, a través de cadenas lineales en zigzag (figura 4.4.10). En el caso de los compuestos **18** y **19**, como ocurría en el compuesto **17**, las moléculas de 4,4'-bpy libres quedan enfrentadas a las moléculas de 4,4'-bpy coordinadas, con una distancia entre los anillos de 3.629 y 3.667 Å respectivamente.

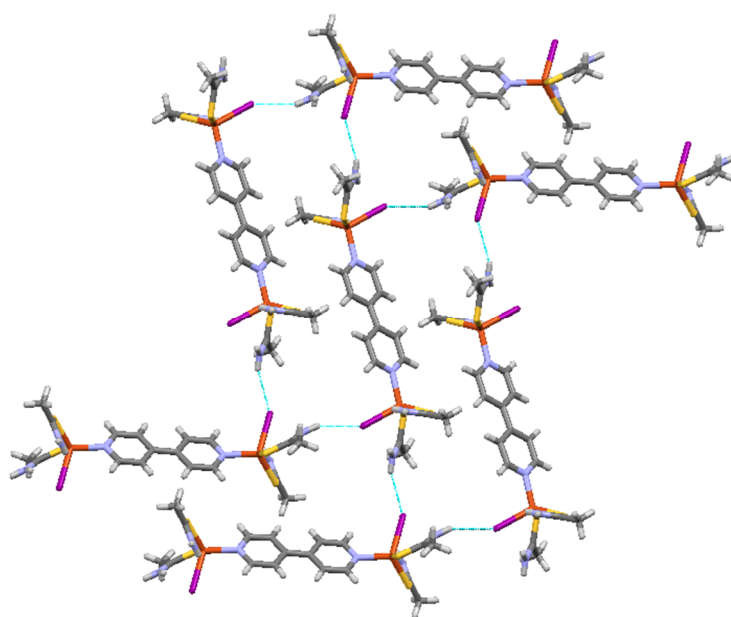


Figura 4.4.9. Vista de la red bidimensional basada en interacciones intermoleculares tipo N-H...X entre las entidades diméricas en los compuestos **18** y **19**.

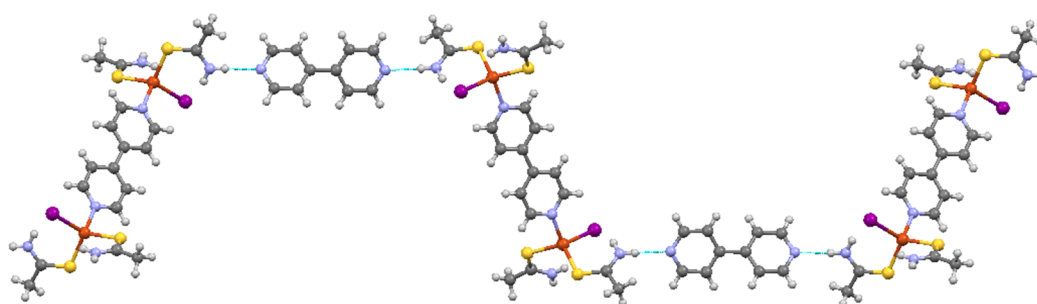


Figura 4.4.10. Representación de la cadena establecida mediante interacciones intermoleculares tipo N-H...N entre las entidades diméricas y las moléculas de 4,4'-bpy no coordinadas en los compuestos **18** y **19**.

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (**20**)

El compuesto **20** presenta una unidad asimétrica formada por un átomo de cobre, un ligando cloruro terminal, una molécula de TAA y media de pirazina. Los átomos de cobre presentan un entorno de coordinación tetraédrico distorsionado, coordinándose cada uno a dos átomos de azufre de la TAA, que actúa como doble puente asimétrico con distancias Cu-S de 2.505 y 2.274 Å, a un átomo de cloro que actúa como ligando terminal (distancia Cu-Cl= 2.352 Å) y a un átomo de nitrógeno de la molécula de pirazina, que actúa como nexo de unión entre los iones metálicos (distancia Cu-N= 2.044 Å) constituyéndose así unidades $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2]$.

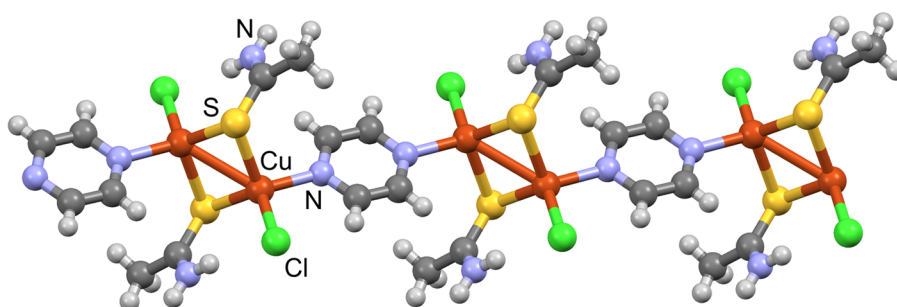


Figura 4.4.11. Representación de la cadena polimérica monodimensional formada mediante la unión de unidades dimetálicas ($\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{TAA}_2$) a través de la pirazina en el compuesto **20**.

En estas unidades dimetálicas, el ángulo Cu-S-Cu es de 70° , siendo la distancia Cu-Cu de 2.748 Å, por debajo de la suma del radio de van der Waals (2.88 Å). Las entidades $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2]$ quedan conectadas entre sí a través de moléculas de pirazina a lo largo de la dirección [001] formando cadenas en zigzag (figura 4.4.11). La estructura cristalina supramolecular consiste en el empaquetamiento hexagonal de estas cadenas poliméricas

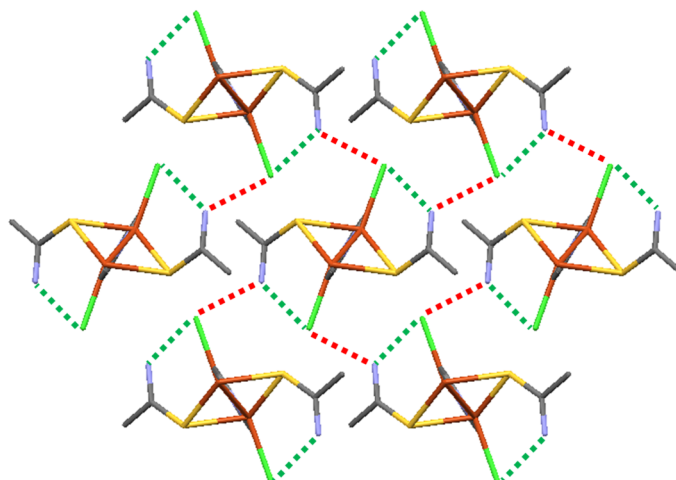


Figura 4.4.12. Vista del empaquetamiento hexagonal de las cadenas formadas en **20** a lo largo de la dirección [001], donde se muestran los enlaces de hidrógeno intramoleculares (verde) e intermoleculares (rojo) presentes en su estructura.

Al igual que en los anteriores compuestos, la presencia de los grupos NH_2 de la TAA y de los ligandos haluro, permite que se establezcan enlaces de hidrógeno de tipo $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ dentro de cada cadena (intramoleculares) con una distancia $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ de 3.167 Å y entre cadenas distintas (intermoleculares) con un valor de la distancia $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ de 3.210 Å (figura 4.4.12).

4.4.4. PROPIEDADES FÍSICAS

4.4.4.1. Propiedades eléctricas

Se han realizado medidas de la conductividad eléctrica de los compuestos **16** y **20** a temperatura ambiente, empleando el método de dos contactos. Los valores de conductividad calculados para estos polímeros de coordinación son $1 \cdot 10^{-8}$ y $7 \cdot 10^{-12}$ S·cm⁻¹ respectivamente y sugieren un comportamiento semiconductor en el caso del compuesto **16**, y aislante ($\sigma < 10^{-10}$ S·cm⁻¹) en el polímero **20**. Atendiendo a la estructura cristalina de ambos compuestos, es posible justificar el comportamiento eléctrico observado. En el caso del polímero **16**, la presencia de cadenas lineales [Cu-S]_n con átomos de azufre puenteando los centros metálicos (d Cu-Cu= 4.025 Å), permite *a priori*, un camino favorable para la movilidad electrónica (figura 4.4.14). Sin embargo, el valor de las distancias Cu...Cu, significativamente mayores que la suma de los radios de van der Waals, así como de las distancias Cu-S (d 2.696 Å) a lo largo de la cadena, no resultan óptimas y explicarían un valor bajo de la conductividad.

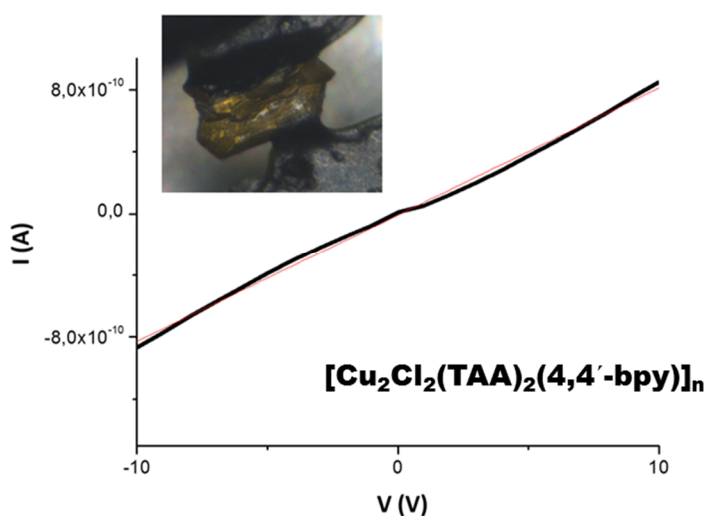


Figura 4.4.13. Gráfica I-V del compuesto **16**. Insertada, la imagen de uno de los cristales empleados en las medidas.

El carácter aislante del compuesto **20** puede explicarse en base a su estructura monodimensional, donde el único camino de conducción posible es a través de las moléculas de pirazina. De esta forma, a pesar de que la distancia entre los átomos de cobre en la unidad dimetálica es menor que la suma de radios de van der Waals (d Cu-

Cu 2.748 Å), la conectividad entre estas a través de la molécula de pirazina no resulta adecuada, lo que supone una barrera para la movilidad electrónica.

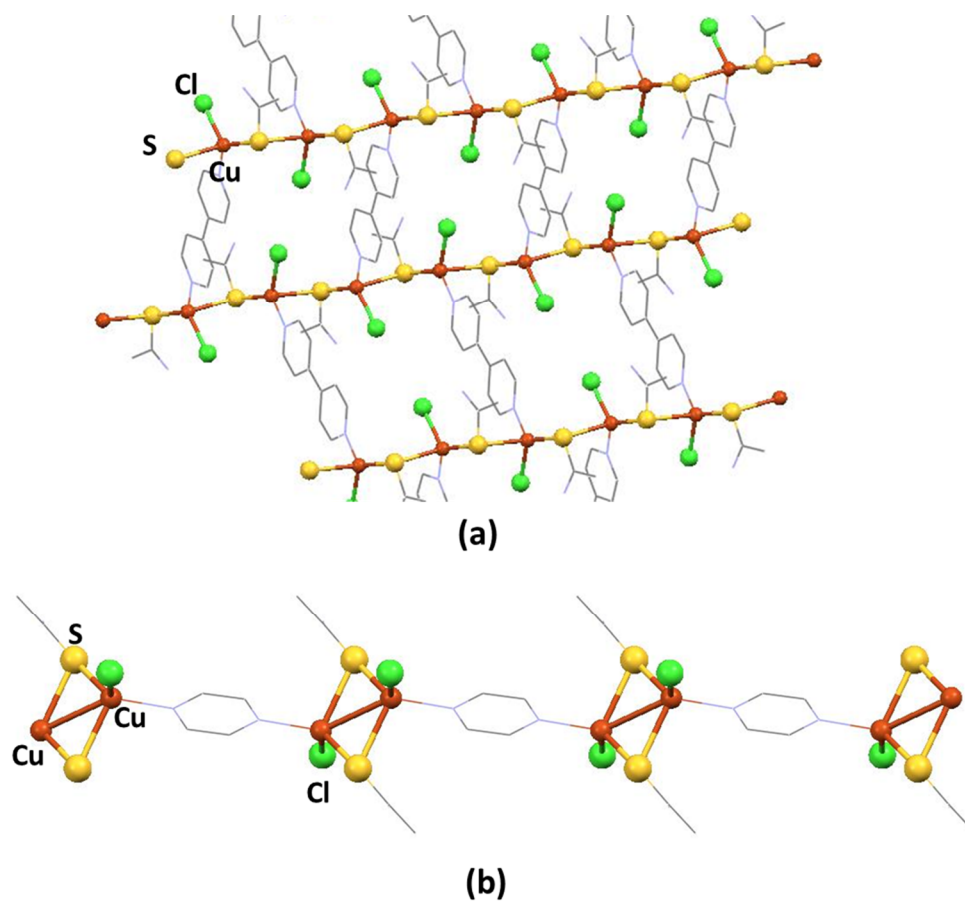


Figura 4.4.14. (a) Representación de las cadenas $[\text{Cu-S}]_n$ presentes en la estructura cristalina del compuesto **16**. (b) Vista de las unidades dimetálicas Cu-S-Cu, conectadas a través de los ligandos pirazina.

4.4.4.2. Propiedades ópticas

Los compuestos mixtos **16-20** exhiben una fuerte emisión roja apreciable a simple vista al ser excitados a 365 nm (figura 4.4.15). Se han registrado los espectros de emisión de los mismos en estado sólido y a temperatura ambiente, excitando las muestras con una longitud de onda de 402 nm, presentando todos ellos una única banda de emisión ancha, de baja energía (figura 4.4.16). Los valores de los máximos de emisión de los compuestos se recogen en la tabla 4.4.4.

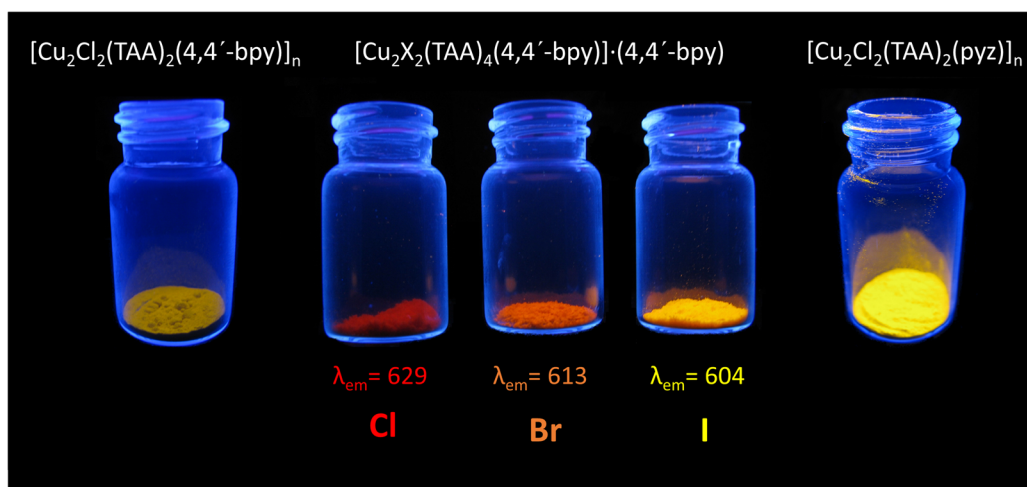


Figura 4.4.15. Fotografías de los sólidos **16-20** al ser excitados con una lámpara de 365 nm a temperatura ambiente.

Por lo general, las transiciones electrónicas responsables de las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos de Cu(I) con ligandos haluro y N-dadores pueden ser debidas a transiciones intraligando (IL), de transferencia de carga del metal al ligando (TCML), transferencia de carga del haluro al ligando (TCXL) y transferencia de carga del haluro al metal (TCXM). Además, hay que tener en cuenta las transiciones centradas en el metal (CM) que pueden contribuir si existen interacciones Cu-Cu entre átomos metálicos cercanos. Es importante destacar que los ligandos N-dadores aromáticos constituyen un claro ejemplo de ligandos aceptores de carga⁷¹. En compuestos tipo $[\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_n]$ donde L es un ligando N-heteroaromático, la emisión ha sido asignada a la transferencia de carga del metal al ligando desde un estado excitado triplete⁴⁷, observándose una relación directa entre el potencial de reducción del ligando libre y el máximo de emisión del compuesto correspondiente. La variación en la energía del máximo de emisión al modificar el haluro de forma que $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, sugiere que el estado excitado posee cierto carácter de transferencia de carga TCXL⁴⁶. Por su parte,

los compuestos tipo cubano $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{L})_4]$ con ligandos de este tipo han sido ampliamente investigados, relacionando la transferencia de carga del halógeno al ligando (TCXL) con emisiones de alta energía ⁷² mientras que los máximos de emisión de baja energía apenas se ven modificados al sustituir el ligando⁷³, estando estos relacionados con transiciones centradas en el clúster metálico (CC), mezcla de transiciones de transferencia de carga del haluro al metal (TCXM) y de transiciones centradas en el metal (MC)⁷².

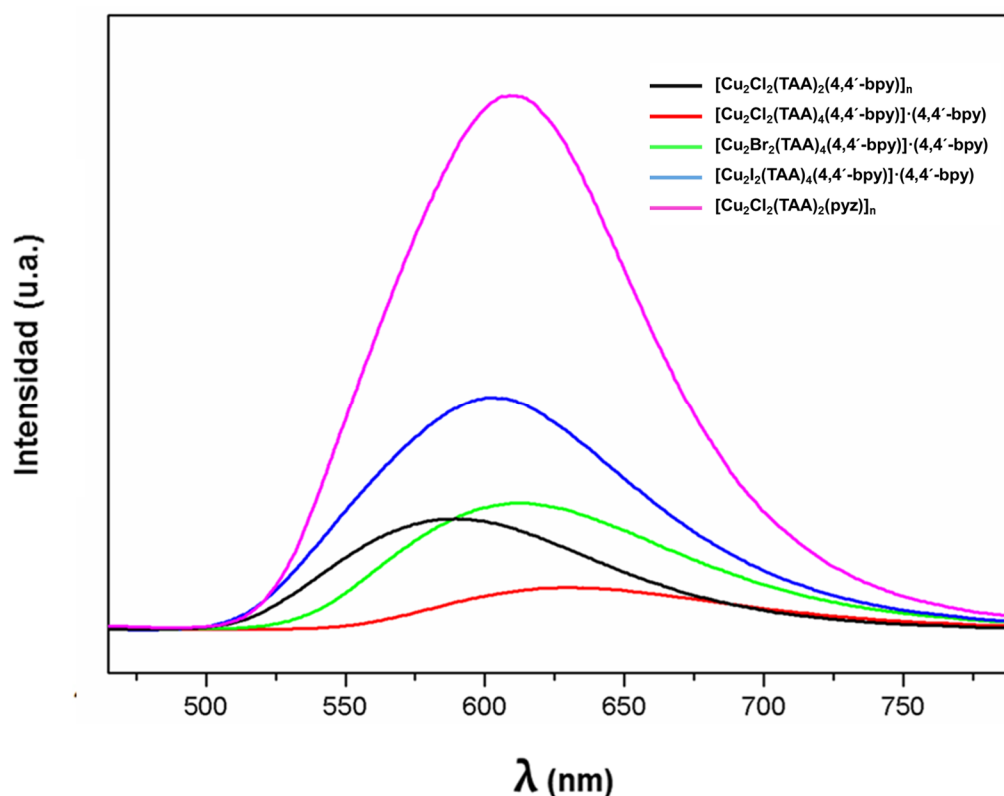


Figura 4.4.16. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente de los compuestos **16** (negro), **17** (rojo), **18** (verde), **19** (azul) y **20** (violeta). $\lambda_{\text{exc}} = 402$ nm.

	λ_{em} (nm)
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (16)	589
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (17)	629
$[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (18)	613
$[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (19)	604
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (20)	609

Tabla 4.4.4. Valores de los máximos de emisión de los compuestos mixtos **16-20** al ser excitados a temperatura ambiente con una longitud de onda de 402 nm.

Por lo que respecta al papel de los ligandos organoazufrados en las propiedades luminiscentes de compuestos de Cu(I), en general la energía de sus orbitales π^* es muy elevada para actuar como aceptores, por lo que suelen estar relacionados con procesos de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) además de las propias transiciones intraligando (IL)⁷⁴. Por otro lado, el estudio reciente de las propiedades luminiscentes de los compuestos poliméricos $[(\text{CuX})_2\text{L}]_n$ siendo L un ligando N-heteroaromático, ha permitido vincular la emisión de estos con transferencias de carga del haluro al metal (TCXM), jugando un papel poco relevante el ligando empleado⁶⁷.

Los compuestos **16-19** presentan un entorno de coordinación similar, estando cada átomo de cobre enlazado a un haluro terminal, a un ligando N-dador y a dos átomos de azufre de dos ligandos tioacetamida diferentes. En este caso, las transiciones centradas en el ligando pueden descartarse debido a que tanto la tioacetamida, como los ligandos N-aromáticos presentan emisión de alta energía.

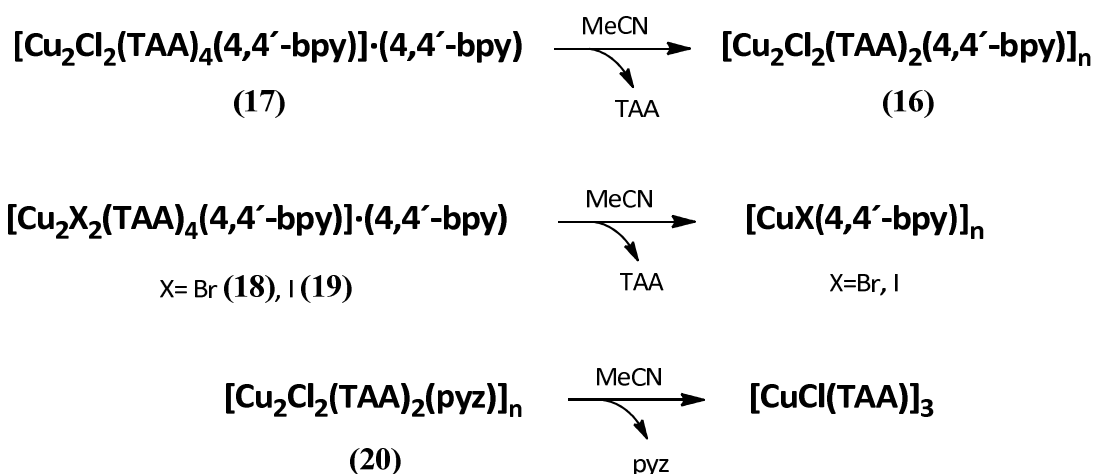
Al comparar las propiedades ópticas de los compuestos **16-20**, con los compuestos $[\text{CuXTAA}]$ (X= Cl, Br (**9**), I (**10**)), cuya emisión es debida a transiciones centradas en el ligando (apartado 4.2), la presencia de los ligandos N-heterocíclicos implica una clara mejora de las propiedades ópticas de los compuestos obtenidos, presentando emisión en la zona de baja energía. Por otro lado, la similitud entre los espectros obtenidos para los polímeros de coordinación $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (**16**) y $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (**20**) parece indicar que el cambio del ligando N-aromático no tiene una contribución significativa en el espectro de luminiscencia. Sin embargo, el tamaño del haluro sí parece tener influencia en los máximos de emisión y en las intensidades relativas, ya

que se observa un aumento en los valores de las longitudes de onda de emisión y en la intensidad de la mismas al incrementarse el tamaño del haluro y las distancias Cu-X (2.42, 2.54 and 2.69 Å para **17-19** respectivamente). Las otras posibles transiciones que podrían contribuir a la banda de emisión observada son de transferencia de carga ligando-metal (TCLM) o de metal a ligando (TCML) y centradas en el metal $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ (CM). Las transiciones centradas en el metal (CM) solo son significativas si la distancia entre los iones metálicos son menores que la suma de radio de van der Waals (2,8 Å), siendo así únicamente en el compuesto **20** (d Cu-Cu= 2,748 Å). Teniendo en cuenta la clara dependencia existente entre las distancias Cu-X y los máximos de emisión, es posible asumir que las transiciones de tipo haluro-metal (TCXM) son las dominantes en todos los compuestos. Además, en el caso del compuesto **20**, cabe la posibilidad de que exista una contribución de transiciones CM junto con TCXM, debido al acortamiento de la distancia Cu-Cu.

4.4.5. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN

Como se ha mencionado en los apartados anteriores, los compuestos $\text{Cu}_n\text{X}_n(\text{TAA})_m$ muestran, en general, una alta solubilidad en acetonitrilo como consecuencia de un proceso de disociación reversible. Puesto que esta característica supone una gran ventaja desde el punto de vista de la procesabilidad, se ha estudiado el comportamiento de los compuestos **16-20** en disolución.

Así, al emplear acetonitrilo como disolvente, el compuesto **16** muestra una solubilidad muy baja, si bien es posible la obtención de cristales por recrystalización en caliente. Sin embargo, en el caso de los compuestos **17-20**, los compuestos no son solubles, y al ser suspendidos en acetonitrilo se transforman en otras especies. Dichas transformaciones se han estudiado dejando en reposo suspensiones de los compuestos en acetonitrilo durante 24 h y caracterizando el sólido obtenido por difracción de rayos X en polvo (esquema 4.4.4). Los resultados obtenidos indican que los compuestos dímeros con 4,4'-bpy, **17-19**, descomponen, formándose especies con menor contenido en tioacetamida. De esta forma, el compuesto $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$, **17**, se transforma en el polímero $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$, **16**, mientras que los compuestos $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ ($\text{X} = \text{Br}$, **18**; I , **19**) se convierten en los respectivos polímeros $[\text{CuX}(4,4'\text{-bpy})]_n$ ($\text{X} = \text{Br}$ y I). Por su parte, el polímero de pirazina $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$, **20**, al mantenerse en suspensión en acetonitrilo, descompone dando lugar al compuesto $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$.



Esquema 4.4.4. Transformaciones sufridas por los compuestos **17-20** tras ser sumergidos en acetonitrilo durante 24 h.

A partir de estos resultados, es posible relacionar el proceso de síntesis de los compuestos con el comportamiento de los mismos en acetonitrilo. Puesto que la obtención de las diferentes especies depende de la relación estequiométrica empleada, los sólidos aislados se transforman, en disolución, en el compuesto más favorecido cuando la proporción de los diferentes bloques de construcción equivale a la que presenta el sólido de partida. De esta forma, el compuesto **16** se obtiene empleando la relación estequiométrica que presenta el producto final y no descompone en acetonitrilo. Por su parte, los compuestos dímeros de 4,4'-bpy $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (X= Cl, **17**; Br, **18**; I, **19**) descomponen, formándose compuestos con una menor proporción de tioacetamida, ya que estas especies solo se obtienen cuando la proporción de este ligando es elevada (tabla 4.4.1). De igual manera, el polímero **20** solo se forma cuando se emplea un exceso de pirazina (tabla 4.4.2), por lo que una vez aislado, en disolución descompone a $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$, perdiendo las moléculas de pirazina.

4.5. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Cu CON DITIOTEREFTALAMIDA

4.5.1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de las últimas dos décadas, la síntesis y el estudio de las propiedades de los polímeros de coordinación porosos (PCPs) o MOFs se ha intensificado enormemente, siendo actualmente un área de investigación muy activa en el ámbito de la ciencia de materiales^{75, 76}. Estos compuestos presentan una serie de ventajas frente a los materiales porosos tradicionales, siendo una de las más relevantes, la posibilidad de controlar el tamaño de poro, así como las propiedades fisicoquímicas del mismo (hidrofobicidad, polarizabilidad, acidez...), mediante la selección adecuada de los bloques de construcción⁷⁷⁻⁷⁹. Además, el empleo de ligandos con grupos funcionales específicos, puede traer consigo una mejora en la selectividad y/o afinidad por los adsorbatos por parte del sólido formado. En este sentido, se han publicado diversos ejemplos de MOFs donde la presencia de grupos amino en su estructura, ha demostrado mejorar la capacidad de adsorción de CO₂, así como su selectividad frente a otros gases⁸⁰⁻⁸².

En los apartados anteriores se ha recogido el trabajo de investigación basado en la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades, de polímeros de coordinación con tioacetamida (TAA) y haluros de cobre(I) y plata(I). En todos los compuestos sintetizados, la coordinación del ligando TAA tiene lugar a través del átomo de azufre, actuando como ligando monodentado o puente, quedando el grupo NH₂ libre. No obstante, estos grupos amino juegan un papel relevante en el ordenamiento supramolecular de los compuestos mediante interacciones de enlace de hidrógeno.

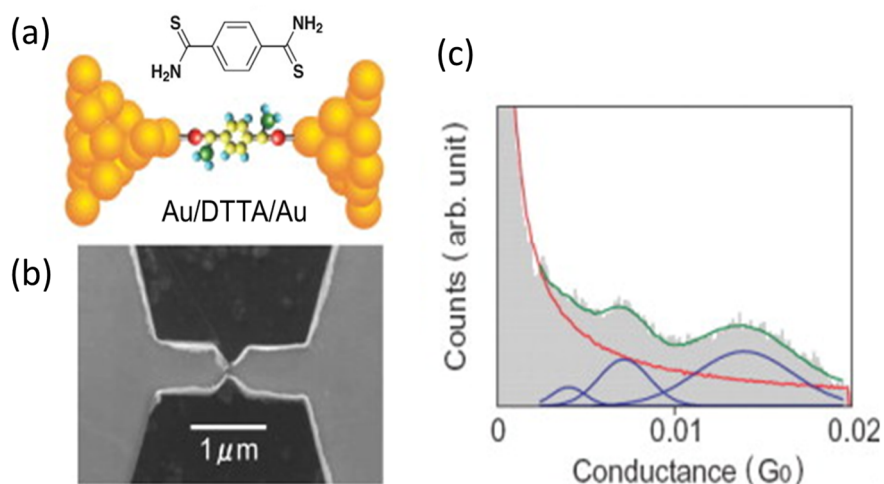


Figura 4.5.1. (a) Esquema de la unión Au/DTTA/Au. (b) Imagen SEM de la unión molecular utilizada. (c) Histograma de conductancia obtenido⁸³.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con tioacetamida, y con el objetivo de explorar las posibilidades de este tipo de ligandos en la obtención de nuevos PCs, hemos seleccionado la ditiotereftalamida (DTTA) como bloque de construcción. Este ligando presenta una serie de características que lo hacen apropiado. Por un lado, la disposición en *para* de los grupos tioamida, puede favorecer la obtención de estructuras abiertas que presenten porosidad. Además, la presencia de los grupos NH_2 puede favorecer la interacción ácido-base con ciertas moléculas huésped, mejorando las propiedades porosas del material. Por otra parte, investigaciones recientes a nivel de molécula individual, han revelado que la DTTA presenta un valor relativamente alto de conductancia ($0.8\text{--}1.0 \cdot 10^{-3} G_0$), (figura 4.5.1), atribuyendo dicho comportamiento a la conjugación entre los orbitales p del anillo y el azufre⁸³. Este hecho puede resultar ventajoso en términos de propiedades eléctricas.

Aunque este ligando ha sido utilizado en la preparación de polímeros de coordinación en superficie con cobre, utilizando el método *layer-by-layer* en una superficie funcionalizada⁸⁴ (figura 4.5.2), en la bibliografía no aparecen compuestos basados en este ligando, si bien se han publicado polímeros de coordinación de Co y Ni con 1,3-ditiobenzamida, que presentan ordenamiento antiferromagnético a baja temperatura, existiendo interacciones de canje magnético a través del átomo de azufre¹³.

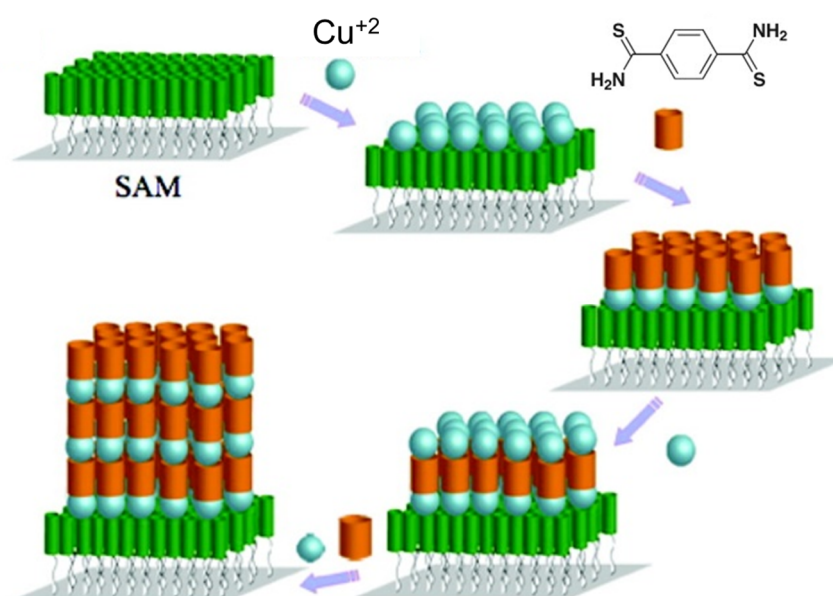


Figura 4.5.2. Representación esquemática de la preparación de un polímero de coordinación en superficie (SCP) con DTTA⁸⁴.

Debido a la versatilidad mostrada por los compuestos de Cu(I) con tioacetamida, y en particular por aquellos con presencia de yoduro, se ha seleccionado el CuI como precursor metálico. En este apartado se recogen los resultados preliminares obtenidos tras el estudio de la reactividad entre el CuI y la ditiotereftalamida (DTTA), así como las propiedades de los sólidos aislados.

4.5.2. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD

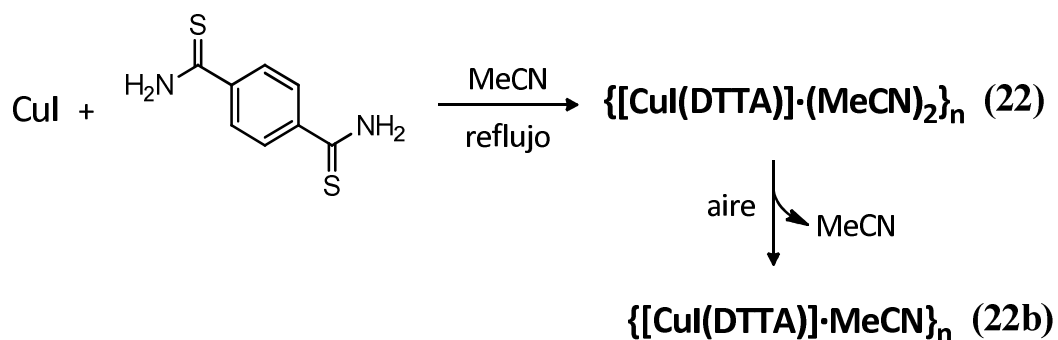
El estudio de la reactividad de la ditiotereftalamida (DTTA) frente al CuI, empleando distintas condiciones de reacción, ha conducido a la obtención de los compuestos: $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (**21**), $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot(\text{MeCN})_2\}_n$ (**22**) y $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{MeCN}\}_n$ (**22b**).

Como primera aproximación, dado que la solubilidad de la ditiotereftalamida en acetonitrilo es muy baja, la reacción entre el CuI y la DTTA se llevó a cabo, a temperatura ambiente, en proporciones equimolares, y empleando una mezcla MeCN:DMF (20:1). De este modo, se obtuvo un precipitado microcristalino caracterizado mediante difracción de rayos X en polvo, FT-IR y análisis elemental, como el polímero de coordinación **21** (esquema 4.5.1). Al llevar a cabo la reacción en régimen de difusión, utilizando una mezcla DMF:MeCN (1:1), fue posible aislar cristales de **21** válidos para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 4.5.1. Reacción llevada a cabo en la síntesis del compuesto **21**.

Durante el proceso de lavado del compuesto **21**, se comprobó que el tratamiento con acetonitrilo del producto formado producía un cambio de color inmediato, pasando de un sólido rojizo a otro más anaranjado. El análisis del espectro FT-IR del sólido obtenido confirmó el intercambio de las moléculas de disolvente, presentando señales características del acetonitrilo ($\nu_{\text{CN}} = 2281, 2249 \text{ cm}^{-1}$) y desapareciendo las propias de la DMF ($\nu_{\text{C=O}} = 1672 \text{ cm}^{-1}$). Con el objetivo de obtener monocristales que permitieran la determinación estructural de este compuesto, se hizo reaccionar el CuI y la DTTA en acetonitrilo a reflujo, debido a la escasa solubilidad del ligando a temperatura ambiente. El aumento de la temperatura y volumen del disolvente, permitió la solubilización completa del precipitado formado inicialmente, obteniendo una disolución que tras enfriar lentamente, dio lugar a la precipitación de un sólido en forma de cristales. Estos cristales resultaron sensibles, perdiendo la cristalinidad al ser sacados de la disolución (esquema 4.5.2).



Esquema 4.5.2. Reacciones llevadas a cabo en la síntesis de los compuestos **22** y **22b**.

El estudio mediante difracción de rayos X de monocristal de los cristales así formados, solo pudo realizarse conservando los cristales en las aguas madres y realizando el experimento a baja temperatura ($T = 100 \text{ K}$). De esta forma, pudo determinarse la estructura cristalina del polímero **22**. La caracterización de los cristales una vez aislados, mediante FT-IR, difracción de rayos X en polvo y análisis elemental, reveló que se trataba de una especie distinta a **22**, de composición $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (**22b**). Con el objetivo de obtener cristales de **22b**, se llevó a cabo la recrystalización de este sólido en acetonitrilo caliente, dando lugar a la formación de cristales, identificados por difracción de rayos X de monocristal a 100 K como el polímero **22**.

4.5.3. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL

Estructura cristalina del compuesto $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (**21**)

La estructura cristalina del compuesto **21** fue determinada a partir de los datos de difracción de rayos X en monocristal a 100 K. Dicha estructura se basa en unidades diméricas $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2$ formadas por dos átomos de yodo que actúan como ligando puente entre dos átomos de cobre, cristalográficamente equivalentes, con distancias de enlace Cu-I de 2.675 y 2.745 Å (figura 4.5.3 izquierda). Estos valores son próximos a los encontrados en otros compuestos de este tipo⁴⁵. Los centros metálicos se sitúan a una distancia de 3.646 Å, formando ángulos Cu-I-Cu de 84.53° y I-Cu-I de 95.47°. Cada átomo de Cu se coordina a su vez a dos átomos de azufre del ligando DTTA, adoptando una disposición tetraédrica ligeramente distorsionada, quedando cada unidad dimetálica conectada a cuatro ligandos diferentes, con distancias de enlace Cu-S de 2.282 y 2.285 Å y un ángulo S-Cu-S de 101.28°.

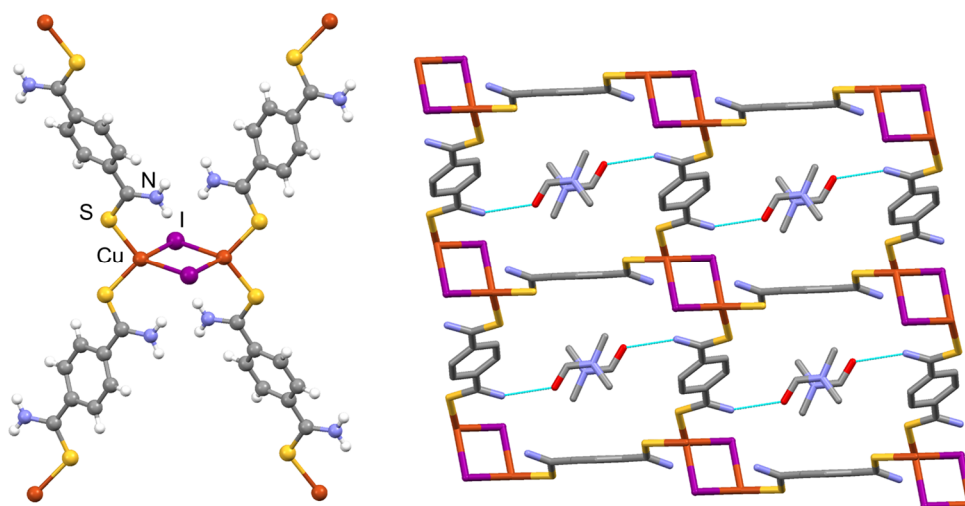


Figura 4.5.3. Representación del entorno de coordinación de los átomos de cobre en el compuesto **21** (izquierda). Vista de la red 2D tipo rejilla cuadrada formada por el polímero **21** y del apilamiento de las mismas que genera canales ocupados por moléculas de DMF (derecha).

De este modo, las moléculas de DTTA actúan como nexo de unión entre las diferentes unidades dimetálicas, conectándolas a lo largo del plano (111) formando una red polimérica bidimensional. La altura de cada lámina es de 4.125 Å, estando separadas entre sí por una distancia de 0.255 Å (figura 4.5.4). Estas láminas se apilan de forma eclipsada, formándose canales perpendiculares a estas, ocupados por moléculas de DMF, estando presente una molécula de DMF por cada unidad $\text{CuI}(\text{DTTA})$.

(figura 4.5.3 derecha). De la misma manera que en los compuestos con tioacetamida descritos en los apartados anteriores, en el polímero **21**, la presencia del grupo NH_2 da lugar a interacciones de enlaces de hidrógeno. Así, cada ligando DTTA establece interacciones con átomos de yodo de la misma lámina, a través de los dos grupos NH_2 , estableciendo enlaces de hidrógeno intramoleculares con distancias $\text{N-H}\cdots\text{I}$ de 3.714 y 3.755 Å. Además, existen interacciones intermoleculares, estableciendo uno de los grupos amino interacciones con átomos de yodo de una lámina vecina, con una distancia $\text{N-H}\cdots\text{I}$ de 3.695 Å, mientras que el otro grupo NH_2 establece interacciones de tipo $\text{N-H}\cdots\text{O}$ (d 2.859 Å) con los átomos de oxígeno de la DMF.

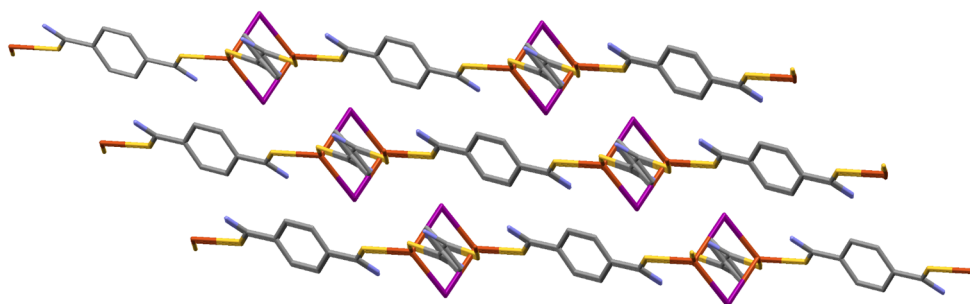


Figura 4.5.4. Vista del apilamiento de las láminas formadas en el compuesto **21**.

Estructura cristalina del compuesto $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot(\text{MeCN})_2\}_n$ (**22**)

La estructura cristalina del polímero **22** es topológicamente idéntica a la de **21**, estando constituida por unidades $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2$ conectadas a través de los ligandos DTTA. Dentro de estas unidades dimetálicas, las distancias de enlace Cu-I (2.614 y 2.726 Å) y Cu-S (2.273 y 2.288 Å) son muy similares a las encontradas en el compuesto **21**. Sin embargo, la distancia entre los átomos de Cu dentro de la unidad dimetálica, es sustancialmente menor (3.142 Å) como consecuencia del estrechamiento del ángulo Cu-I-Cu a 72.04° , siendo el ángulo I-Cu-I de 107.96° , estando la geometría tetraédrica de los centros metálicos menos distorsionada que en el compuesto **22**.

De la misma forma que en **21**, la conectividad a través de la DTTA genera una red bidimensional de tipo rejilla cuadrada, paralela al plano (111), quedando estas láminas apiladas de forma eclipsada, formando canales ocupados por dos moléculas de MeCN , por cada unidad $\text{CuI}(\text{DTTA})$, siendo cada una cristalográficamente independiente. La altura de cada lámina en este caso es de 4.302 Å, estando separadas por una distancia de 0.202 Å.

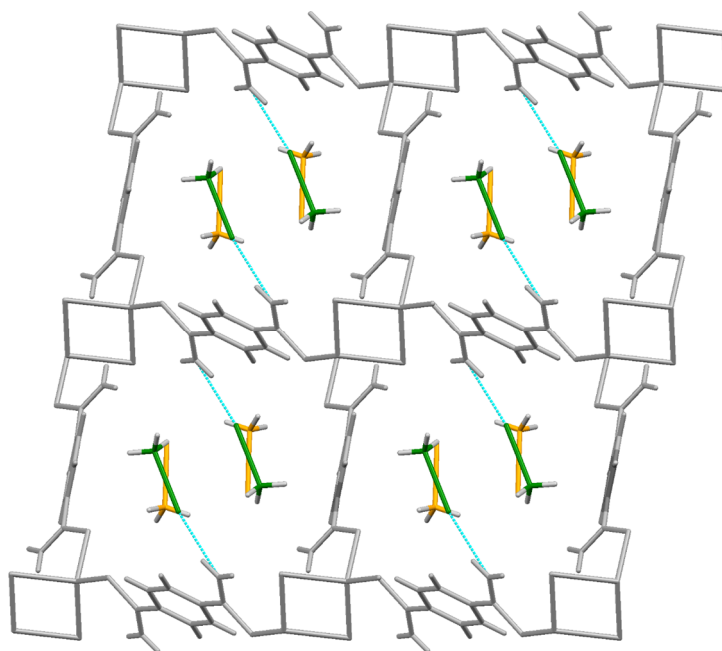


Figura 4.5.5. Vista de la ocupación de los canales presentes en la estructura de **22** por parte de las moléculas de MeCN. En azul se representan los enlaces de hidrógeno que estas establecen con la red, estando diferenciadas aquellas que interaccionan (verde) de las que no lo hacen (amarillo).

De forma análoga a lo observado en **21**, los grupos NH_2 del ligando establecen interacciones de enlace de hidrógeno de tipo $\text{N-H}\cdots\text{I}$ intramoleculares (d 3.652 Å) e intermoleculares (d 3.823 Å). Además, existen interacciones de enlaces de hidrógeno intermoleculares con la mitad de las moléculas de acetonitrilo, a través de los grupos CN con distancias $\text{N-H}\cdots\text{N}$ de 2.997 Å (figura 4.5.5).

Las estructuras bidimensionales de los compuestos **21** y **22**, pueden concebirse como redes de coordinación donde las unidades diméricas $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2$ actúan como nodos y los ligandos DTTA como conectores. En el apartado 4.3 se ha descrito la estructura del compuesto $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (**15**) donde cuatro ligandos tioacetamida (TAA) se coordinan a unidades diméricas análogas, obteniéndose un complejo molecular. A pesar de que en ambos caso el grupo funcional tioamida primaria (CSNH_2), presenta un modo de coordinación monodentado, ocupando cada ligando una de las cuatro posiciones posibles de coordinación, el uso de un ligando ditópico, con disposición *para*, ha permitido la obtención de redes poliméricas abiertas. De esta forma, las estructuras de los compuestos **15**, **21** y **22**, revelan el potencial de este sistema en la construcción de redes poliméricas controladas, a partir del concepto de síntesis reticular, comentado en el capítulo 1.

4.5.4. ANÁLISIS TÉRMICO

La presencia de moléculas de disolvente en la estructura cristalina del polímero **21** nos ha llevado a estudiar su estabilidad térmica, habiéndose realizado análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) del mismo, bajo atmósfera de nitrógeno (figuras 4.5.6 y 4.5.7). Los resultados obtenidos indican la pérdida total de las moléculas de DMF a 180 °C. Además, la eliminación total de las moléculas de ditiotereftalamida tiene lugar a temperaturas superiores a 300 °C, observándose la pérdida de la mitad de las mismas a aproximadamente 280 °C. La curva DSC del polímero **21** muestra tres picos exotérmicos a 183, 262 y 287 °C, que corresponden con los cambios de fase observados en el termograma.

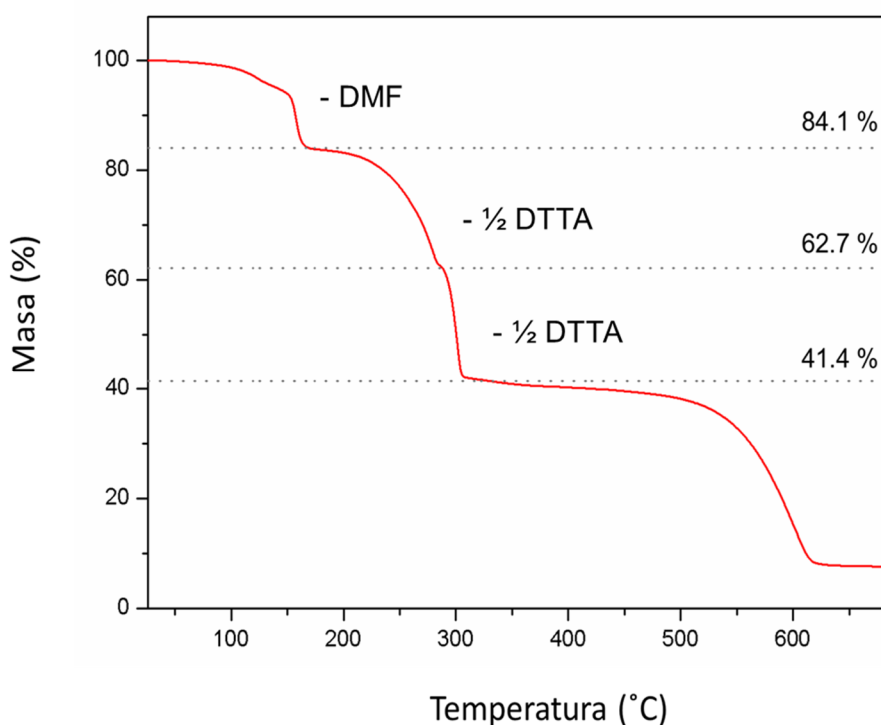


Figura 4.5.6. Termograma del compuesto **21** bajo atmósfera de nitrógeno, indicándose con línea discontinua los porcentajes de masa teóricos correspondientes a las pérdidas de DMF y DTTA.

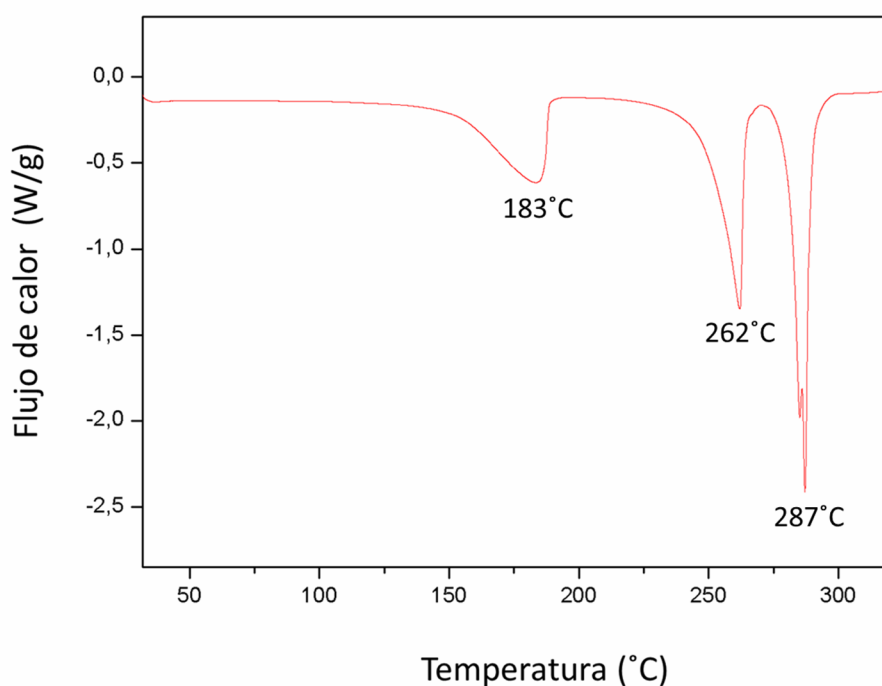


Figura 4.5.7. Curva DSC del compuestos **21** bajo atmósfera de nitrógeno.

En el caso del polímero **22b**, a pesar de que su estructura cristalina no se ha determinado, los resultados de análisis elemental y FT-IR indican una composición $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{MeCN}\}_n$ análoga a la del compuesto **21**. Con fines comparativos, se ha realizado el análisis termogravimétrico (TGA) del compuesto **22b** bajo atmósfera de nitrógeno (figura 4.5.8). Los resultados indican un comportamiento análogo al del polímero **21**. En primer lugar, se detecta la pérdida de las moléculas de disolvente (ca. 160 °C), seguida de la pérdida de DTTA observándose, al igual que en **21**, dos tramos (275 y 310 °C), correspondiendo cada uno a la pérdida de la mitad de moléculas del ligando.

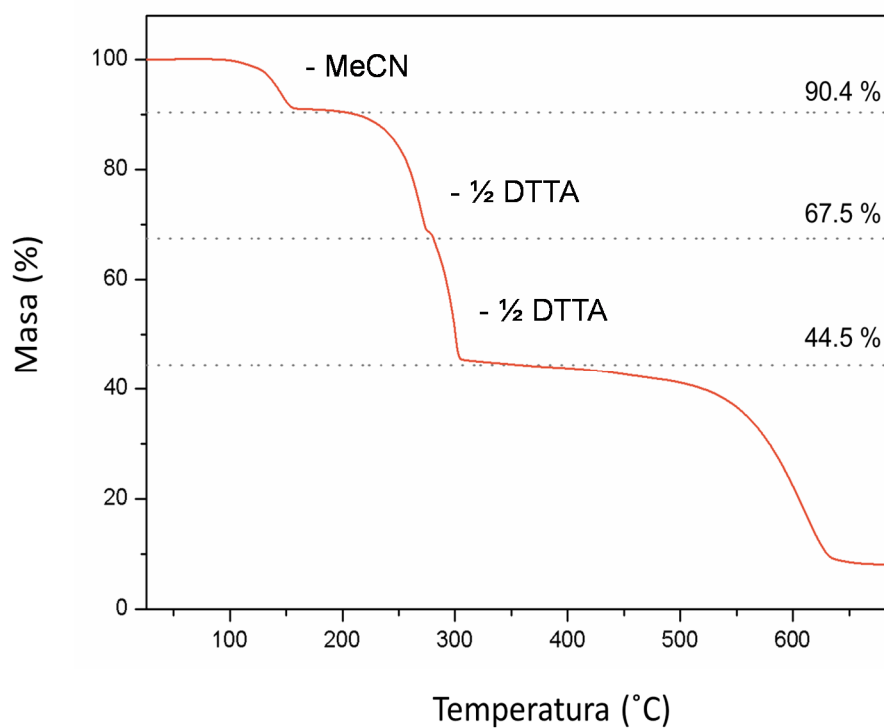


Figura 4.5.8. Termograma del compuesto **22b** bajo atmósfera de nitrógeno, indicándose con línea discontinua los porcentajes de masa teóricos correspondientes a las pérdidas de MeCN y DTTA.

4.5.5. PROPIEDADES FÍSICO-QUIMICAS

4.5.5.1. Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica del polímero **21** ha sido determinada a temperatura ambiente utilizando el método de dos contactos, obteniendo su correspondiente gráfica I/V (figura 4.5.9). El valor obtenido de $2 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ indica que el compuesto es un semiconductor de baja conductividad. Este comportamiento puede explicarse atendiendo a su estructura, donde las unidades dimetálicas (Cu_2I_2) están separadas a través de las moléculas de DTTA, lo que resulta poco favorable para la movilidad electrónica entre estas unidades dimetálicas.

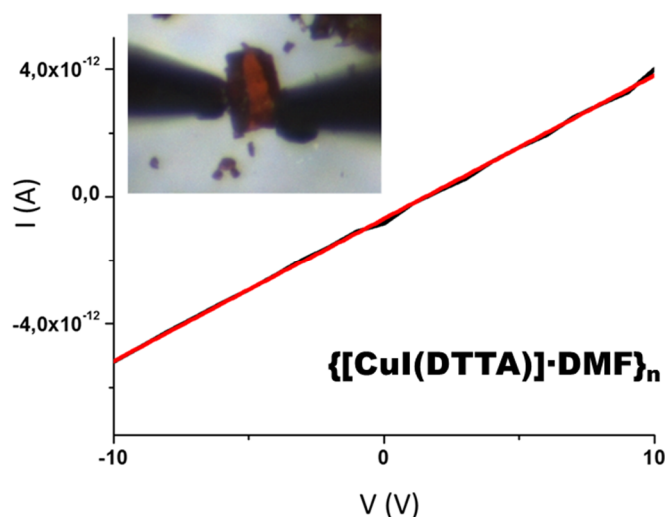


Figura 4.5.9. Gráfica I-V del polímero **21**. Insertada, imagen de uno de los cristales empleados en las medidas.

4.5.5.2. Propiedades ópticas

Las propiedades luminiscentes del polímero **21** junto con la ditiotereftalamida (DTTA), han sido investigadas en estado sólido a temperatura ambiente. Las medidas se han realizado excitando las muestras con una longitud de onda de 359 nm. Los espectros de emisión obtenidos se muestran en la figura 4.5.10. Ambos compuestos muestran espectros muy similares, con máximos de emisión a 420, 470, 483, 492 y 618 nm.

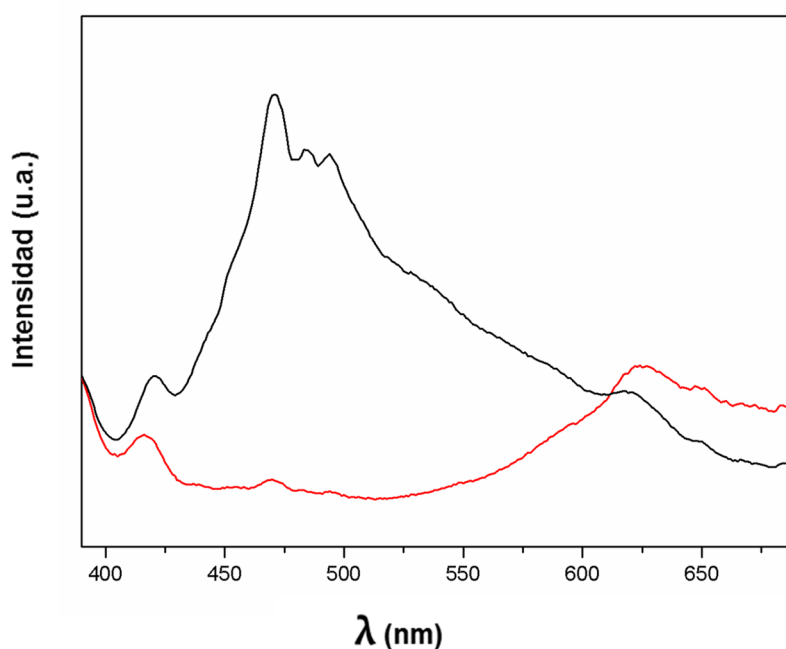


Figura 4.5.10. Espectros de emisión del compuesto **21** (rojo) y DTTA (negro). $\lambda_{\text{exc}} = 359$ nm.

De forma análoga a lo observado en los compuestos con tioacetamida comentados en apartados anteriores, **9-15**, la semejanza entre dichos espectros es indicativa de que la emisión está directamente relacionada con el ligando, pudiendo asignarse a transiciones centradas en el ligando tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Así mismo, como sucede en los compuestos con TAA, la ausencia de interacciones metal-metal de corto alcance descarta la posible contribución de transiciones centradas en el metal.

4.5.5.3. Propiedades porosas

Tras observar el proceso de intercambio de las moléculas de disolvente experimentado por **21** en acetonitrilo, y con la idea de profundizar en el estudio de dicho fenómeno, se prepararon suspensiones de **21** en diferentes solventes, dejándolas en reposo durante 24 h. Los sólidos así obtenidos fueron caracterizados por FT-IR, análisis elemental y difracción de rayos X en polvo. Adicionalmente, con el objetivo de conseguir monocristales de los productos, se llevaron a cabo experimentos de intercambio de solvente con cristales de **21**, mediante inmersión y en presencia de vapor, dando lugar en todos los casos a la pérdida de cristalinidad de los mismos.

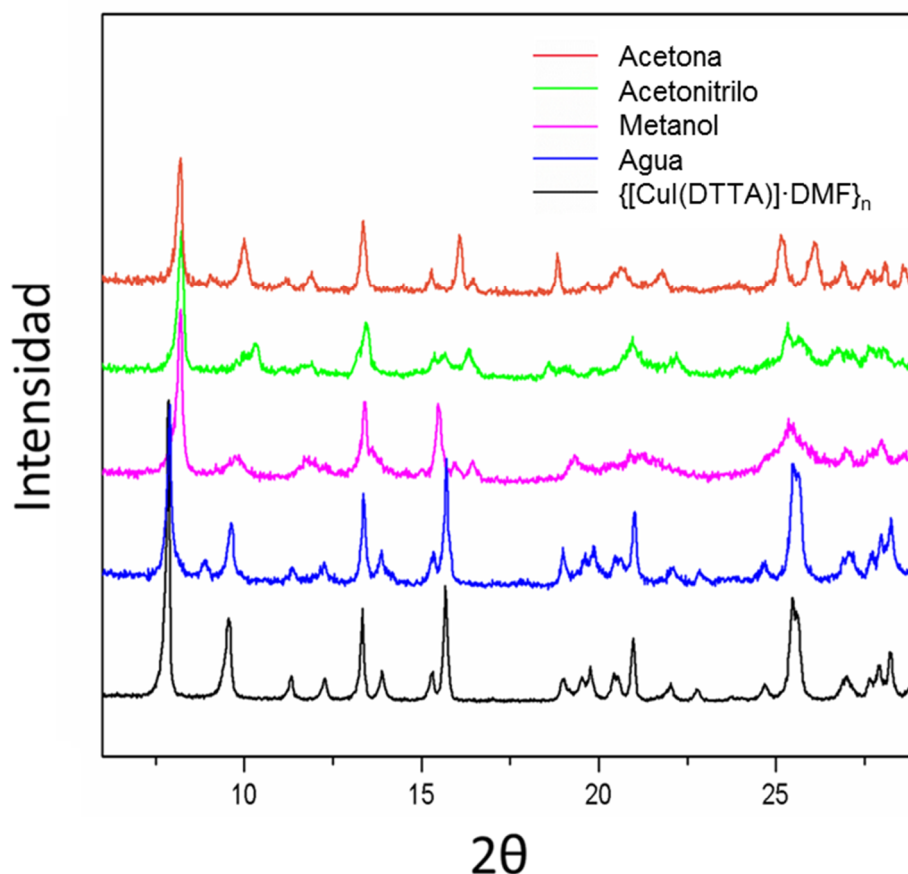


Figura 4.5.11. Difractogramas de rayos X en polvo de los sólidos obtenidos tras dejar en reposo durante 24 horas el polímero **21** en diferentes disolventes junto al del sólido inicial.

A partir de los datos de difracción, se pudo comprobar como el polímero **21** se transforma al ser suspendido en acetonitrilo, metanol y acetona, no observándose ningún cambio en agua (figura 4.5.11). En general, se observa una pérdida en la cristalinidad como consecuencia del intercambio de solvente, obteniendo difractogramas con un incremento del ruido y de la anchura de los picos. Si se comparan los difractogramas de los sólidos donde se produce transformación, estos resultan muy similares, lo que sugiere que las estructuras cristalinas formadas están estrechamente relacionadas. Además, en el caso del intercambio con acetonitrilo, la semejanza entre los difractogramas de rayos X en polvo del sólido formado y el compuesto $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{MeCN}\}_n$ (**22b**) indica que se trata del mismo compuesto (figura E.27). El análisis de los espectros de FT-IR (figuras D.29-31), permitió detectar la presencia de moléculas de disolvente en los sólidos suspendidos en acetonitrilo ($\nu_{(\text{CN})} = 2281, 2249 \text{ cm}^{-1}$) y acetona ($\nu_{(\text{C=O})} = 1701 \text{ cm}^{-1}$), con resultados de análisis elemental próximos a los esperados para los respectivos compuestos solvatados (tabla 4.5.1). Los ligeros desplazamientos hacia energías menores de las señales FT-IR son a su vez indicativos de la existencia de posibles interacciones de enlace de hidrógeno entre las moléculas huésped y la red. En el caso del sólido sumergido en metanol, no se detectó ninguna señal de disolvente, correspondiendo todas las bandas al ligando DTTA, siendo a su vez el análisis elemental del mismo coincidente con una composición $[\text{CuI}(\text{DTTA})]$. Por otro lado, la similitud entre el espectro FT-IR del sólido sumergido en agua y el del polímero **21**, confirmó que no hubo ninguna transformación.

	%C (cal.)	%H (cal.)	%N (cal.)	%S (cal.)
21 (MeCN 24h) [CuI(DTTA)]·(C ₂ H ₃ N)	26.89 (28.08)	2.55 (2.59)	8.78 (9.82)	15.66 (14.99)
21 (MeOH 24 h) [CuI(DTTA)]	24.70 (24.84)	2.27 (2.08)	7.16 (7.24)	16.09 (16.58)
21 (Acetona 24 h) [CuI(DTTA)]·(C ₃ H ₆ O)	28.31 (29.70)	3.16 (3.17)	7.07 (6.30)	14.42 (14.42)

Tabla 4.5.1. Resultados de análisis elemental de los sólidos obtenidos tras sumergir 24 h el compuesto **21** en diferentes solventes.

Los resultados obtenidos parecen indicar que la capacidad del disolvente para establecer enlaces de hidrógeno con los grupos NH_2 del ligando DTTA, es indispensable para la formación de las estructuras solvatadas. Así, la presencia de grupos aceptores como el carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), en la acetona y la DMF, o el nitrilo (CN) en el MeCN, permiten la interacción con el grupo amino del ligando DTTA, que actúa como dador, estabilizando de esta forma el compuesto formado. Por ello, cuando se emplea metanol, debido a la naturaleza dadora del grupo hidroxilo, la interacción con el grupo dador NH_2 no es favorable, obteniéndose una especie desolvatada.

Por otra parte, el comportamiento de **21** en agua puede explicarse teniendo en cuenta su elevada hidrofobicidad, ya que a diferencia del resto de disolventes, en este caso el sólido queda retenido en la interfase aire-agua, impidiendo el proceso de intercambio.

Como ya se ha comentado, la presencia de grupos funcionales en las cavidades de los MOFs puede suponer una gran ventaja en cuanto a su capacidad para retener moléculas huésped, así como para hacerlo de manera selectiva. Debido a las propiedades de intercambio mostradas por el polímero **21**, se ha llevado a cabo un experimento de adsorción de nitrógeno a 77 K tras calentar el sólido a 120 °C durante 7 horas. La isoterma de adsorción obtenida reveló que la muestra no presentaba porosidad, posiblemente como consecuencia del colapso de la red al perder las moléculas de disolvente.

4.6. CONCLUSIONES

- Se han obtenido cuatro nuevos polímeros de coordinación bi y tridimensionales (**9-12**), mediante la reacción entre la tioacetamida (TAA) y los haluros de Cu(I) y Ag(I).

- Las propiedades eléctricas de los mismos se han investigado, encontrando que todos son semiconductores, con valores de conductividad a temperatura ambiente, comprendidos entre 10^{-6} y 10^{-9} S·cm⁻¹. La naturaleza semiconductor de los mismos ha sido soportada con cálculos teóricos (DFT).

- En lo que se refiere a las propiedades luminiscentes, todos los compuestos presentan débil emisión en la zona azul, coincidiendo sus espectros de emisión con los del ligando libre.

- El estudio en disolución de estos compuestos ha revelado que al emplear como disolvente acetonitrilo o piridina, en el caso de los polímeros de cobre y plata respectivamente, se produce la disociación de los mismos, quedando en disolución los bloques de construcción, siendo este proceso totalmente reversible.

- En el caso del CuI se ha evidenciado que, independientemente de la estequiometría empleada, el proceso de disociación reversible se da igualmente. Así mismo, se ha comprobado que a partir de estas disoluciones, la velocidad en el proceso de precipitación resulta clave en la formación de los productos finales, dependiendo en menor medida de la estequiometría empleada, habiéndose obtenido tres nuevos compuestos (**13-15**), dos de ellos poliméricos (**13** y **14**).

- Mediante el control de las condiciones de precipitación de las disoluciones de CuI y tioacetamida en acetonitrilo, ha sido posible la obtención de películas delgadas en la interfase aire-agua. Algunas de las propiedades de estas películas han sido investigadas, mostrando unas características adecuadas para su uso como nanomateriales.

- El estudio de la reactividad entre los haluros de Cu(I), TAA, y ligandos N-heteroaromáticos bidentados como 4,4'-bipiridina y pirazina, ha revelado la importancia de la estequiometría en la búsqueda de compuestos de coordinación mixtos. Mediante el control de las proporciones relativas de los componentes, ha sido posible la obtención de cinco nuevos compuestos de coordinación mixtos (**16-20**), dos de ellos poliméricos

(**16** y **20**). Además, se ha comprobado la influencia del haluro en la síntesis, ya que solo se han podido obtener compuestos poliméricos mixtos a partir de CuCl.

- Todos los compuestos mixtos sintetizados (**16-20**), presentan excelentes propiedades luminiscentes, exhibiendo todos ellos elevada intensidad de emisión de baja energía.

- El uso del ligando ditiotereftalamida (DTTA) junto a CuI, ha permitido la obtención de nuevos polímeros de coordinación 2D porosos (**21**, **22** y **22b**), donde el apilamiento de las láminas genera canales con presencia de grupos NH₂. La interacción entre estos grupos amino con las moléculas huésped resulta determinante en la capacidad de estabilización e intercambio de los polímeros obtenidos.

4.7. BIBLIOGRAFÍA

1. Raper, E. S., Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *153*, 199-255.
1. Raper, E. S., Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *153*, 199-255.
2. Raper, E. S., Complexes of heterocyclic thionates Part 2: complexes of bridging ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, *165*, 475-567.
3. Akrivos, P. D., Recent studies in the coordination chemistry of heterocyclic thiones and thionates. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *213*, 181-210.
4. Lobana, T. S.; Sandhu, A. K.; Sultana, R.; Castineiras, A.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P., Coordination variability of CuI in multidonor heterocyclic thioamides: synthesis, crystal structures, luminescent properties and ESI-mass studies of complexes. *RSC Advances* **2014**, *4*, 30511-30522.
5. Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S., Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals-An overview. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 977-1055.
6. Zhao, Y.; Hong, M.; Liang, Y.; Cao, R.; Li, W.; Weng, J.; Lu, S., A paramagnetic lamellar polymer with a high semiconductivity. *Chem. Commun.* **2001**, 1020-1021.
7. Han, L.; Hong, M. C.; Wang, R. H.; Wu, B. L.; Xu, Y.; Lou, B. Y.; Lin, Z. Z., Red luminescent polymeric cuprous organosulfide generated by solvothermal redox reaction. *Chem. Commun.* **2004**, 2578-2579.
8. Hao, Z.-M.; Wang, J.; Zhang, X.-M., Red phosphorescent cuprous halide/pseudohalide coordination polymers with pyrimidine-2-thionates as Co-ligands. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1103-1109.
9. Capacchi, L.; Gasparri, G. F.; Nardelli, M.; Pelizzi, G., The crystal and molecular structure of bis(thioacetamide)nickel(II) thiocyanate. *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 1199-1204.
10. De Ranter, C. J.; Rolies, M., Bis(thioacetamide)mercury(II) chloride, C₄H₁₀Cl₂HgN₂S₂. *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, *6*, 157-4161.
11. Rolies, M. M.; Deranter, C. J., Crystal and molecular-structure of di-μ-chloro-bis[thioacetamide(chloro)cadmium(II)]. *Acta Crystallogr B* **1978**, *34*, 3216-3218.
12. Stocker, F. B.; Troester, M. A., Crystal structures of two new complexes produced by reaction of copper(I) cyanide with thioacetamide. In situ formation of the thiosulfate anion. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 3154-3158.
13. Lytvynenko, A. S.; Kolotilov, S. V.; Cador, O.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Pavlishchuk, V. V., Antiferromagnetic ordering in cobalt(II) and nickel(II) 1D coordination polymers with the dithioamide of 1,3-benzenedicarboxylic acid. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 2179-2186.
14. Allen, F., The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 380-388.
15. Bordwell, F. G.; Ji, G. Z., Effects of structural changes on acidities and homolytic bond dissociation energies of the hydrogen-nitrogen bonds in amidines, carboxamides, and thiocarboxamides. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 8398-8401.
16. P. Souza, A. A., A. García-Onrubia, V. Fernández, Thiobenzamid-thiobenzimid-bromokupfer(II), [Cu(PhCSNH₂)(PhCSNH)Br]₂. *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 946-950.
17. Zhu, H.-B.; Gou, S.-H., In situ construction of metal-organic sulfur-containing heterocycle frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 318-338.

18. Mes, T.; Cantekin, S.; Balkenende, D. W. R.; Frissen, M. M. M.; Gillissen, M. A. J.; De Waal, B. F. M.; Voets, I. K.; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A., Thioamides: Versatile bonds to induce directional and cooperative hydrogen bonding in supramolecular polymers. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 8642-8649.
19. Eccles, K. S.; Morrison, R. E.; Maguire, A. R.; Lawrence, S. E., Crystal landscape of primary aromatic thioamides. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 2753-2762.
20. Chen, Y.; Wang, Z.-O.; Ren, Z.-G.; Li, H.-X.; Li, D.-X.; Liu, D.; Zhang, Y.; Lang, J.-P., Solvothermal stepwise formation of Cu/I/S-based semiconductors from a three-dimensional net to one-dimensional chains. *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 4963-4968.
21. Kitada, N.; Ishida, T., Polymeric one- and two-dimensional copper(I) iodide complexes showing photoluminescence tunable by azaaromatic ligands. *CrystEngComm* **2014**.
22. Gallego, A.; Castillo, O.; Gomez-Garcia, C. J.; Zamora, F.; Delgado, S., Electrical conductivity and luminescence in coordination polymers based on copper(I)-halides and sulfur-pyrimidine ligands. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 718-727.
23. Iyengar, R. R.; Sathyanarayana, D. N.; Patel, C. C., Thioacetamide complexes of nickel(II) and copper(I) chlorides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1972**, *34*, 1088-1091.
24. De Ranter, C. J.; Rolies, M., Cyclo-tri-μ-thioacetamidetrakis[chlorocopper(I)], C₆H₁₅Cl₃Cu₃N₃S₃. *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, *6*, 399-403.
25. Givaja, G.; Amo-Ochoa, P.; Gomez-Garcia, C. J.; Zamora, F., Electrical conductive coordination polymers. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 115-147.
26. Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J., Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds. *Chem Rev* **1999**, *99*, 3625-3647.
27. Bondi, A., van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 441-451.
28. Janiak, C., Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Transactions* **2003**, 2781-2804.
29. Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R., *Coordination polymers: Design, analysis and application*. Royal Society of Chemistry: 2009; 424 pp.
30. Azani, M.-R.; Castillo, O.; Gallego, M. L.; Parella, T.; Aullón, G.; Crespo, O.; Laguna, A.; Alvarez, S.; Mas-Balleste, R.; Zamora, F., The structural diversity triggered by intermolecular interactions between AuS₂ groups: Auophilia and beyond. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 9965-9976.
31. Nomiya, K.; Takahashi, S.; Noguchi, R., Water-soluble silver(I) complexes of (R)-(+)- and (S)-(-)-2-pyrrolidone-5-carboxylic acid and their antimicrobial activities. Chiral helical polymer and polymer sheet structures in the solid-state formed by self-assembly of dimeric [Ag(Hpyrrld)]₂ cores. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 4369-4373.
32. Cui, X.; Khlobystov, A. N.; Chen, X.; Marsh, D. H.; Blake, A. J.; Lewis, W.; Champness, N. R.; Roberts, C. J.; Schröder, M., Dynamic equilibria in solvent-mediated anion, cation and ligand exchange in transition-metal coordination polymers: solid-state transfer or recrystallisation? *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 8861-8873.
33. Gentili, D.; Givaja, G.; Mas-Balleste, R.; Azani, M.-R.; Shehu, A.; Leonardi, F.; Mateo-Marti, E.; Greco, P.; Zamora, F.; Cavallini, M., Patterned conductive nanostructures from reversible self-assembly of 1D coordination polymer. *Chemical Science* **2012**, *3*, 2047-2051.
34. Makiura, R.; Tsuchiyama, K.; Sakata, O., Self-assembly of highly crystalline two-dimensional MOF sheets on liquid surfaces. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5538-5541.

35. Bauer, T.; Zheng, Z.; Renn, A.; Enning, R.; Stemmer, A.; Sakamoto, J.; Schlüter, A. D., Synthesis of free-standing, monolayered organometallic sheets at the air/water interface. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7879-7884.
36. Langmuir, I.; Schaefer, V. J., Activities of urease and pepsin monolayers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 1351-1360.
37. Gong, H.; Liu, M., In situ coordination of coumarin 7 with Ag(I) at the air/water interface: Characterization and Function of the Monolayers and Langmuir–Schaefer Films. *Langmuir* **2001**, *17*, 6228-6232.
38. M. Haddleton, D.; J. Duncalf, D.; J. Clark, A.; C. Crossman, M.; Kukulj, D., First structurally authenticated inorganic polymers of CuBr and CuI containing chiral bidentate N-donor ligands. Use of the Schiff base 2,2'-bis[(4S)-4-benzyl-2-oxazoline] as ligand. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22*, 315-318.
39. Graham, P. M.; Pike, R. D.; Sabat, M.; Bailey, R. D.; Pennington, W. T., Coordination polymers of copper(I) halides. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5121-5132.
40. Je; Taborsky, P.; Pospisil, J.; Nather, C., Synthesis, crystal structure, thermal and luminescence properties of CuX(2,3-dimethylpyrazine) (X = Cl, Br, I) coordination polymers. *Dalton Transactions* **2007**, 2263-2270.
41. Nather, C.; Jess, I., Crystal structure of $2\text{-Cu}_2\text{I}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipyridine})$ and investigations on the thermal decomposition of CuX-4,4'-bipyridine coordination polymers. *Mon. Chem.* **2001**, *132*, 897-910.
42. Goforth, A.; Smith, M.; zur Loye, H.-C., Synthesis and crystal structure of the two-dimensional coordination polymer catena(bis($\mu\text{-}3\text{-iodo}$)-($\mu\text{-}2\text{-pyrazine}$)-di-copper(I)). *Journal of Chemical Crystallography* **2003**, *33*, 303-306.
43. Fitchett, C. M.; Steel, P. J., Pyrazine-bridged copper(I) iodide coordination polymers: Control of chain separation through ligand design. *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, *10*, 1297-1300.
44. Adams, R. D.; Huang, M.; Johnson, S., New compounds with extended structure lattices from the reactions of cuprous iodide with cyclicpolydisulfides. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2775-2780.
45. Tsuge, K.; Chishina, Y.; Hashiguchi, H.; Sasaki, Y.; Kato, M.; Ishizaka, S.; Kitamura, N., Luminescent copper(I) complexes with halogenido-bridged dimeric core. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**.
46. Tsuge, K., Luminescent complexes containing halogeno-bridged dicopper(I) unit $\{\text{Cu}_2\text{X}_2\}$ (X = Cl, Br, and I). *Chemistry Letters* **2013**, *42*, 204-208.
47. Araki, H.; Tsuge, K.; Sasaki, Y.; Ishizaka, S.; Kitamura, N., Luminescence ranging from red to blue: A series of copper(I)-halide complexes having rhombic $\{\text{Cu}_2(\mu\text{-X})_2\}$ (X = Br and I) units with N-heteroaromatic ligands. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 9667-9675.
48. Hassanein, K.; Amo-Ochoa, P.; Gómez-García, C. J.; Delgado, S.; Castillo, O.; Ocón, P.; Martínez, J. I.; Perles, J.; Zamora, F., Halo and pseudohalo Cu(I)-pyridinato double chains with tunable physical properties. *Inorganic Chemistry* **2015**.
49. Hassanein, K.; Conesa-Egea, J.; Delgado, S.; Castillo, O.; Benmansour, S.; Martínez, J. I.; Abellán, G.; Gómez-García, C. J.; Zamora, F.; Amo-Ochoa, P., Electrical conductivity and strong luminescence in copper iodide double chains with isonicotinato derivatives. *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 1-12.
50. Amo-Ochoa, P.; Hassanein, k.; Gomez Garcia, C. J.; Benmansour, S.; Perles, J.; Castillo, O.; Martinez, J. I.; Pilar, O.; Zamora, F., Reversible stimulus-responsive Cu(I) iodide pyridine coordination polymer. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14306-14309.
51. Sheberla, D.; Sun, L.; Blood-Forsythe, M. A.; Er, S.; Wade, C. R.; Brozek, C. K.; Aspuru-Guzik, A.; Dincă, M., High electrical conductivity in $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$, a

semiconducting metal–organic graphene analogue. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8859-8862.

52. Kambe, T.; Sakamoto, R.; Kusamoto, T.; Pal, T.; Fukui, N.; Hoshiko, K.; Shimojima, T.; Wang, Z.; Hirahara, T.; Ishizaka, K.; Hasegawa, S.; Liu, F.; Nishihara, H., Redox control and high conductivity of nickel bis(dithiolene) complex π -nanosheet: A potential organic two-dimensional topological insulator. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 14357-14360.

53. Kambe, T.; Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Takada, K.; Miyachi, M.; Ryu, J.-H.; Sasaki, S.; Kim, J.; Nakazato, K.; Takata, M.; Nishihara, H., π -conjugated nickel bis(dithiolene) complex nanosheet. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 2462-2465.

54. Huang, X.; Sheng, P.; Tu, Z.; Zhang, F.; Wang, J.; Geng, H.; Zou, Y.; Di, C.-a.; Yi, Y.; Sun, Y.; Xu, W.; Zhu, D., A two-dimensional π -d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour. *Nat Commun* **2015**, *6*.

55. Du, M.; Li, C.-P.; Liu, C.-S.; Fang, S.-M., Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257*, 1282-1305.

56. Yang, Y.-Y.; Lin, Z.-J.; Liu, T.-T.; Liang, J.; Cao, R., Synthesis, structures and physical properties of mixed-ligand coordination polymers based on a V-shaped dicarboxylic ligand. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1381-1388.

57. Lu, W.-G.; Jiang, L.; Feng, X.-L.; Lu, T.-B., Three 3D Coordination Polymers Constructed by Cd(II) and Zn(II) with Imidazole-4,5-Dicarboxylate and 4,4'-Bipyridyl Building Blocks. *Crystal Growth & Design* **2005**, *6*, 564-571.

58. Rajendran, T.; Manimaran, B.; Lee, F.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Wang, C. M.; Lu, K.-L., First light-emitting neutral molecular rectangles. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2016-2017.

59. Vitale, M.; Ford, P. C., Luminescent mixed ligand copper(I) clusters (CuI)_n(L)_m (L=pyridine, piperidine): thermodynamic control of molecular and supramolecular species. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *219–221*, 3-16.

60. Blake, A. J.; Brooks, N. R.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Crew, M.; Deveson, A. M.; Hanton, L. R.; Peter, Fenske, D.; Schröder, M., Copper(I) iodide coordination networks—controlling the placement of (CuI) ∞ ladders and chains within two-dimensional sheets. *Crystal Engineering* **1999**, *2*, 181-195.

61. Yaghi, O. M.; Li, G., Mutually interpenetrating sheets and channels in the extended structure of [Cu(4,4'-bpy)Cl]. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34*, 207-209.

62. Lu, J. Y.; Cabrera, B. R.; Wang, R.-J.; Li, J., Cu-X-bpy (X = Cl, Br; bpy = 4,4'-bipyridine) coordination polymers: The stoichiometric control and structural relations of [Cu₂X₂(bpy)] and [CuBr(bpy)]. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 4608-4611.

63. Satoshi, K.; Susumu, K.; Hitoshi, K.; Shinichiro, I.; Motomi, K., The structural characterization of the novel ribbon sheet, [Cu₂Cl₂(pyz)]_n (pyz = pyrazine). *Inorganica Chimica Acta* **1998**, *267*, 143-145.

64. Batten, S. R.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D., Studies of the construction of coordination polymers using linear pyridyl-donor ligands. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *292*, 231-237.

65. Näther, C.; Jeß, I.; Greve, J., Synthesis and thermal properties of the inorganic–organic transition metal halogenides CuCl–pyrazine and Cu₂Cl₂–pyrazine. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1017-1022.

66. Persky, N. S.; Chow, J. M.; Poschmann, K. A.; Lacuesta, N. N.; Stoll, S. L.; Bott, S. G.; Obrey, S., Hydrothermal syntheses, structures, and properties of [Cu₃Cl₂CN(pyrazine)] and copper(I) halide pyrazine polymers. *Inorganic Chemistry* **2000**, *40*, 29-35.

67. Pospisil, J.; Jess, I.; Nather, C.; Necas, M.; Taborsky, P., Luminescence properties of "double-stranded staircase" copper(I) halide coordination polymers with N-containing ligands. *New Journal of Chemistry* **2011**, 35, 861-864.
68. Biradha, K.; Sarkar, M.; Rajput, L., Crystal engineering of coordination polymers using 4,4'-bipyridine as a bond between transition metal atoms. *Chem. Commun.* **2006**, 4169-4179.
69. Heine, J.; Wehner, T.; Bertermann, R.; Steffen, A.; Müller-Buschbaum, K., $2\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_6(\text{pyz})_4]$: A 2D-pyrazine coordination polymer as soft host lattice for the luminescence of the lanthanide ions Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , and Dy^{3+} . *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 7197-7203.
70. Amo-Ochoa, P.; Castillo, O.; Zamora, F., Cu(I), Co(I) and Fe(II) coordination polymers with pyrazine and benzoate as ligands. Spin crossover, spin canting and metamagnetism phenomena. *Dalton Transactions* **2013**, 42, 13453-13460.
71. Gan, X.; Fu, W.-F.; Lin, Y.-Y.; Yuan, M.; Che, C.-M.; Chi, S.-M.; Li, H.-F. J.; Chen, J.-H.; Chen, Y.; Zhou, Z.-Y., Synthesis, structures and photophysical properties of polynuclear copper(I) iodide complexes containing phosphine and 4,4'-bipyridine ligands. *Polyhedron* **2008**, 27, 2202-2208.
72. Vitale, M.; Palke, W. E.; Ford, P. C., Origins of the double emission of the tetranuclear copper(I) cluster $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{pyridine})_4$: an ab initio study. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 8329-8336.
73. Kyle, K. R.; Ryu, C. K.; Ford, P. C.; DiBenedetto, J. A., Photophysical studies in solution of the tetranuclear copper(I) clusters Cu_4L_4 (L = pyridine or substituted pyridine). *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 2954-2965.
74. Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J., Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds. *Chemical Reviews* **1999**, 99, 3625-3648.
75. Long, J. R.; Yaghi, O. M., The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1213-1214.
76. Zhou, H.-C.; Kitagawa, S., Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 5415-5418.
77. Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, 295, 469-472.
78. Zhao, D.; Timmons, D. J.; Yuan, D.; Zhou, H.-C., Tuning the topology and functionality of metal-organic frameworks by ligand design. *Accounts of Chemical Research* **2010**, 44, 123-133.
79. Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle Iii, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C., Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 5561-5593.
80. Vaidhyanathan, R.; Iremonger, S. S.; Dawson, K. W.; Shimizu, G. K. H., An amine-functionalized metal organic framework for preferential CO_2 adsorption at low pressures. *Chem. Commun.* **2009**, 5230-5232.
81. Couck, S.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V.; Rémy, T.; Gascon, J.; Kapteijn, F., An amine-functionalized MIL-53 metal-organic framework with large separation power for CO_2 and CH_4 . *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 6326-6327.
82. Duan, J.; Yang, Z.; Bai, J.; Zheng, B.; Li, Y.; Li, S., Highly selective CO_2 capture of an agw-type metal-organic framework with inserted amides: experimental and theoretical studies. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3058-3060.
83. Sagisaka, T.; Kurokawa, S.; Sakai, A.; Yamashita, K. i.; Taguchi, M.; Asano, M. S.; Sugiura, K. i., Conductance of Au/1,4-benzenedicarbothioamide/Au molecular junctions: A proposal for a potential linker. *Chemical Physics Letters* **2014**, 595-596, 167-170.

84. Kanaizuka, K.; Haruki, R.; Sakata, O.; Yoshimoto, M.; Akita, Y.; Kitagawa, H., Construction of highly oriented crystalline surface coordination polymers composed of copper dithiooxamide complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 15778-15779.

CAPÍTULO 5. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN BASADOS EN LIGANDOS TIOCARBOXILATO

POLÍMEROS DE COORDINACIÓN BASADOS EN LIGANDOS TIOCARBOXILATO

5.1. INTRODUCCIÓN

Dentro del conjunto de los compuestos organoazufrados, los tiocarboxilatos representan una clase de ligandos muy interesante en la obtención de nuevos compuestos supramoleculares basados en polímeros de coordinación. La capacidad de estos ligandos para coordinarse a través del átomo de azufre y/o de oxígeno y actuar como ligando blando o duro respectivamente, hace que presenten una gran variedad de modos de coordinación (figura 5.1). Gracias a esta versatilidad los compuestos basados en ligandos tiocarboxilato presentan una gran diversidad estructural, encontrándose compuestos monometálicos^{1,2}, bimetálicos³⁻⁵, polinucleares^{6,7} y poliméricos⁸⁻¹⁰, siendo el tioacetato y el tiobenzoato los ligandos más utilizados.

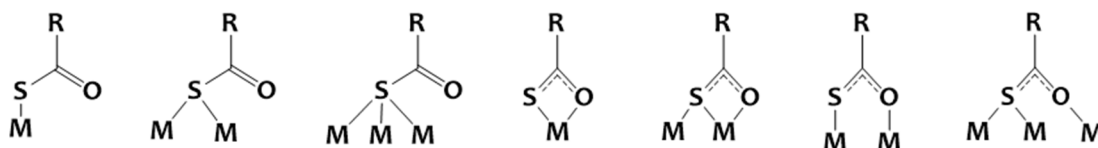


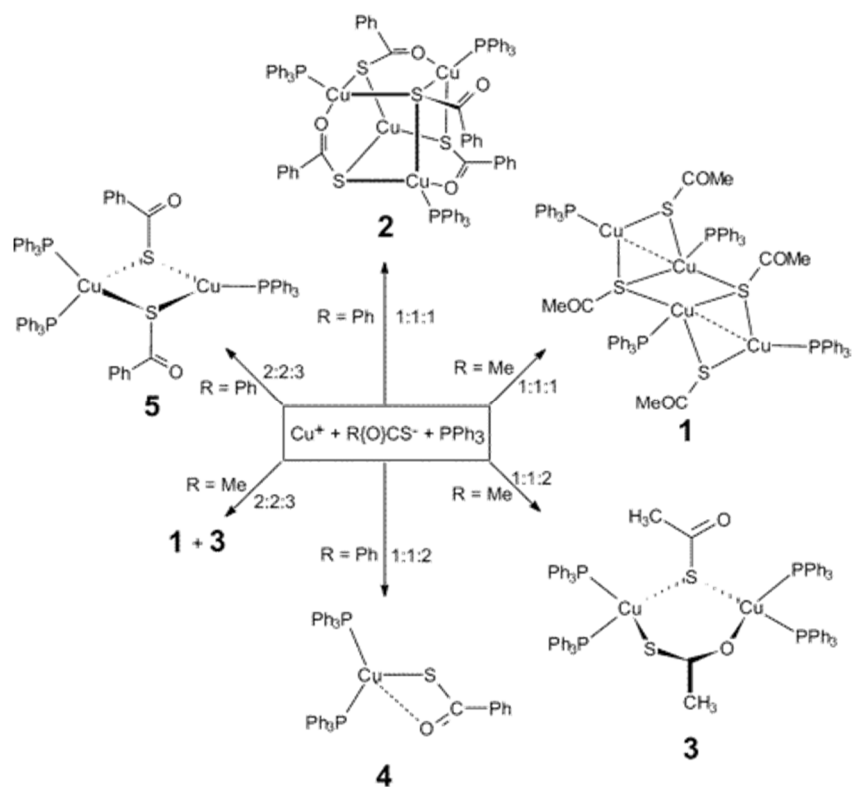
Figura 5.1. Modos de coordinación encontrados en compuestos de metales de transición con ligandos tiocarboxilato (base de datos CSD¹¹).

Los compuestos de metales de transición con tiocarboxilatos han sido investigados por su papel como precursores de sulfuros metálicos en volumen⁸, láminas delgadas¹² o nanopartículas¹³, habiendo suscitado un gran interés científico y tecnológico en los últimos años. Esto se debe a las interesantes propiedades encontradas para diversas formas de sulfuros metálicos, tales como semiconductividad¹⁴, luminiscencia¹⁵, catálisis¹⁶, superconductividad¹⁷, etc.

Sin embargo, al margen del estudio estructural por difracción de rayos X, las propiedades físicas de los tiocarboxilatos con metales de transición apenas han sido investigadas, encontrándose muy pocos ejemplos donde se describen propiedades eléctricas⁹ o magnéticas^{18,19}.

En el contexto de este trabajo, la utilización de ligandos tiocarboxilato junto con metales del grupo 11 con configuración electrónica d^{10} , puede resultar adecuada para la obtención de materiales con interesantes propiedades físicas. Dada la capacidad del átomo de azufre para actuar como puente entre centros metálicos, produciendo una mayor deslocalización de la densidad de espín, y la tendencia de los compuestos de Cu(I) y Ag(I) a mostrar propiedades luminiscentes, cabe esperar que los polímeros de coordinación obtenidos a partir de estos bloques de construcción presenten propiedades ópticas y eléctricas.

Los primeros trabajos de investigación en la síntesis y caracterización de tiocarboxilatos con metales del grupo 11 aparecen en la primera mitad de la década de los 70. En 1970 se publica la síntesis de los complejos $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ y $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (TB= tiobenzoato) junto con otros tiobenzoatos de metales de transición²⁰. Posteriormente se describió la transformación de $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ en Cu_2S^{21} . En ambos casos, no se determinó la estructura cristalina, habiendo discrepancias entre los autores en cuanto al modo de coordinación del ligando. En 1975 se publicó la síntesis de una serie de compuestos con metales de transición y tioacetato (TA) de fórmula $[\text{Cu}(\text{TA})]_n$ y $[\text{M}(\text{TA})_2]_n$ (M= Ni(II), Ca(II) y Mg(II)), si bien su estructura cristalina no pudo ser determinada²².



Esquema 5.1. Reactividad de los tiocarboxilatos de cobre en presencia de PPh_3 ²³.

Desde finales de la década de los 90, Vittal y colaboradores, han publicado diversos trabajos donde se presentan un gran número de compuestos de coordinación de Cu y Ag con ligandos tiocarboxilato. Las estructuras cristalinas revelan la versatilidad de este sistema, encontrando complejos bimetálicos²⁴, polinucleares⁷, compuestos iónicos² y otros con presencia de fosfinas coordinadas^{23, 25} (esquema 5.1), tratándose en todos los casos de complejos moleculares. La aplicación de estos compuestos como precursores de sulfuros metálicos también ha sido investigada²³.

En los últimos años, los tiobenzoatos de cobre y plata $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ y $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$, han sido utilizados como precursores en la preparación de nanocristales de los correspondientes sulfuros metálicos (figura 5.2), habiéndose realizado incluso estudios teóricos DFT sobre dicha transformación^{26, 27}.

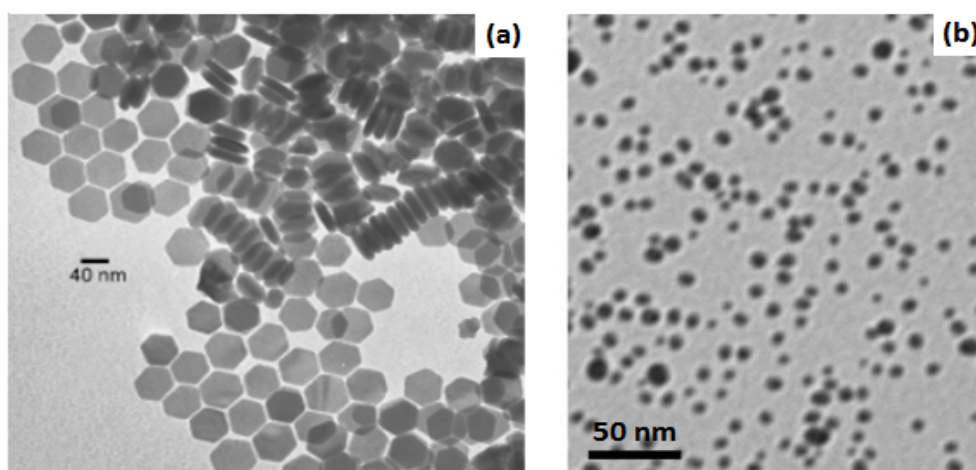


Figura 5.2. Imagen TEM de nanocristales de $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ (a) y Ag_2S (b) obtenidos a partir de $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ ²⁶ y $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ ²⁷ respectivamente.

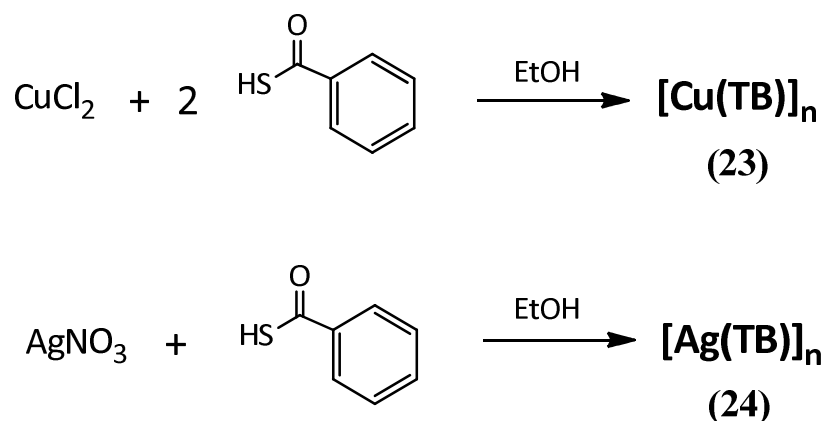
De esta forma, y a pesar de que los diferentes tiocarboxilatos de Cu(I) y Ag(I) han sido descritos desde hace décadas, demostrando una gran versatilidad estructural y su utilidad como precursores de sulfuros metálicos, la determinación de la estructura cristalina de los compuestos poliméricos, así como el estudio de sus propiedades físicas, todavía permanecen inexplorados.

En este capítulo se recoge el trabajo de investigación basado en la obtención y caracterización de los polímeros de coordinación de Cu(I) y Ag(I) con ligandos tiocarboxilato, tiobenzoato (TB) y tioacetato (TA), así como el estudio de sus propiedades físicas.

5.2. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD

La síntesis de los tiobenzoatos de cobre y plata $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**) y $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**), se llevó a cabo mediante la reacción directa entre el ácido tiobenzoico y las sales metálicas, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y AgNO_3 , empleando una estequiometría 1:2 y 1:1 respectivamente, en etanol a temperatura ambiente, precipitando como sólidos policristalinos (esquema 5.2).

La preparación de estos compuestos ha sido descrita previamente empleando diferentes métodos. Uno de ellos es a partir de disoluciones acuosas de tiobenzoato sódico y de las sales metálicas²⁰. Del mismo modo, la preparación de **23** mediante la reacción directa entre el ácido tiobenzoico y diferentes sales de cobre también ha sido publicada^{21, 28}. En cuanto al rendimiento de las reacciones, el uso del tioácido o del tiocarboxilato no parece jugar un papel relevante, habiéndose obtenido rendimientos equiparables a los publicados.

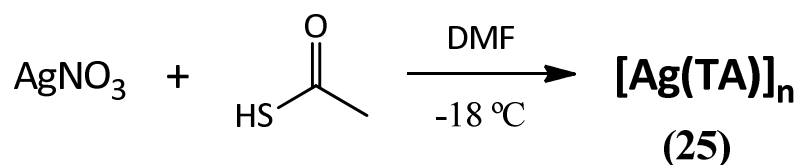


Esquema 5.2. Reacciones llevadas a cabo para la síntesis de **23** y **24**.

Se obtuvieron monocristales de **23** dejando evaporar lentamente una disolución del compuesto en acetonitrilo, bajo atmósfera inerte. En el caso del compuesto **24**, la cristalización tuvo lugar tras disolver en piridina el polímero aislado y poner en contacto la disolución obtenida con éter etílico. Durante el progreso de este trabajo, fue publicada la obtención de monocristales del compuesto **23** mediante la recrystalización del sólido en acetonitrilo caliente, permitiendo su determinación estructural²⁸. En la reacción entre el ácido tiobenzoico y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se observó la formación de monocristales de disulfuro de dibenzoilo, por enfriamiento a 4 °C de la mezcla de reacción filtrada, caracterizando el producto por difracción de rayos X, análisis elemental y FT-IR. Dicha transformación fue propuesta con anterioridad durante el proceso de síntesis de $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**) a partir

de Cu(II)²¹, actuando el tiobenzoato como agente reductor del ión metálico y oxidándose este al correspondiente disulfuro. Así mismo, el empleo de una sal de cobre(I), CuCl, no dio lugar a la formación de disulfuro de dibenzoilo, lo que está en concordancia con el papel desempeñado por los átomos de Cu(II) en la oxidación del ligando. Como ya se ha comentado en el capítulo 3, la interconversión de los tioles en disulfuros es una de las transformaciones más importantes dentro de la química de los compuestos organoazufrados, siendo muy relevante en la química redox de muchos sistemas biológicos. La capacidad de los metales de transición para participar en estos procesos es conocida y en la bibliografía pueden encontrarse diversos ejemplos donde diferentes metales de transición catalizan la transformación tiol/disulfuro²⁹⁻³¹. En el caso de los ácidos tiocarboxílicos, la transformación al correspondiente disulfuro en presencia de Ag ha sido descrita previamente³². En este trabajo se describe la oxidación catalítica del ácido tiobenzoico por parte del O₂, en presencia de Ag(I) y de una base (Et₃N), teniendo lugar de forma simultánea la formación de [Ag(TB)]_n (**24**).

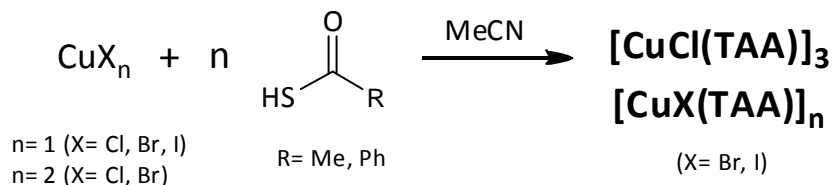
En las reacciones llevadas a cabo con ácido tioacético, los intentos por aislar los correspondientes polímeros de Cu(I) y Ag(I) en volumen no dieron resultado. Debido a la mayor inestabilidad de los tioacetatos metálicos en comparación con los respectivos tiobenzoatos⁸, solo fue posible la obtención de algunos cristales del polímero [Ag(TA)]_n (**25**) al hacer reaccionar bajo condiciones de difusión, disoluciones de AgNO₃ y ácido tioacético en DMF a -18 °C, y dejar en reposo la mezcla durante dos meses (esquema 5.3). Los cristales de **25** así obtenidos, permitieron la determinación de su estructura cristalina, así como su caracterización eléctrica. Sin embargo, la imposibilidad de obtener el producto puro en mayores cantidades, no ha permitido el estudio de sus propiedades luminiscentes, de su estabilidad térmica y de su comportamiento en disolución.



Esquema 5.3. Reacción llevada a cabo para la síntesis de **25**.

Por otra parte, cuando las reacciones entre los tioácidos y diferentes haluros de cobre(I/II) fueron llevadas a cabo en acetonitrilo, tuvo lugar la formación de tioacetamida (TAA), obteniéndose los compuestos [CuX(TAA)], descritos en el apartado 4.2

(esquema 5.4). Para profundizar en este proceso, se registró el espectro de masas mediante ionización por electrospray (ESI-MS) de la mezcla de reacción entre el ácido tiobenzoico y el CuCl_2 , detectando la presencia del ion benzoato: $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]^-$ $m/z = 121.0$.



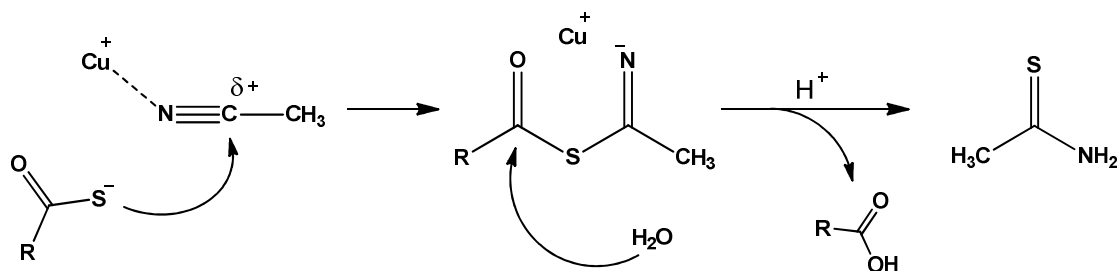
Esquema 5.4. Síntesis de los compuestos $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$, $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**) y $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**), como consecuencia de la formación *in situ* de tioacetamida (TAA), al llevar a cabo reacciones entre los haluros de cobre(I/II) y tioácidos HSCOR (R= Me, Ph) en acetonitrilo.

En la literatura puede encontrarse un gran número de métodos de preparación de tioamidas, siendo el tratamiento de amidas con sulfuros de fósforo³³ o con reactivo de Lawesson³⁴ los más habituales. La obtención de tioamidas también puede darse a partir de nitrilos, empleando diferentes reactivos tionantes como ácido sulfhídrico³⁵, hidrosulfuros de metales alcalinos^{36 37}, sulfuro amónico^{38, 39}, pentasulfuro de fósforo^{40 41 42}, tioacetamida⁴³ o azufre elemental⁴⁴ entre otros.

De igual forma, el ácido tioacético también ha sido utilizado en la síntesis de tioamidas. En los métodos descritos, el nitrilo reacciona con el tioácido en exceso en presencia de un ácido de Lewis como $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ o AlCl_3 teniendo lugar dicha transformación a temperatura ambiente^{45, 46}. Por otro lado, el uso de CaH_2 con calefacción (80°C), junto con un exceso de ácido tioacético, ha demostrado ser una vía de síntesis efectiva en la preparación de tioamidas a partir de nitrilos con presencia de otros grupos funcionales⁴⁷. El mecanismo propuesto para estas transformaciones se basa en el ataque nucleofílico del tiolato sobre el carbono del grupo nitrilo, obteniéndose la correspondiente tioamida tras la hidrólisis de la especie intermedia. La presencia de un ácido de Lewis parece jugar un papel clave en la estabilización de ese intermedio y por tanto en la reactividad, habiéndose observado diferencias entre el uso de un catalizador u otro⁴⁵.

En este caso, un mecanismo plausible consistiría en la coordinación del acetonitrilo a los átomos de cobre(I), aumentando de esta forma la electrofilia del carbono del grupo nitrilo, quedando favorecido el ataque nucleofílico por parte del tiolato. A su vez, la presencia del átomo metálico podría estabilizar el intermedio formado, teniendo lugar la

hidrólisis del mismo posteriormente, obteniendo la tioacetamida y el ácido benzoico como productos de reacción (esquema 5.5).



Esquema 5.5. Posible mecanismo de la reacción de formación de tioacetamida a partir de acetonitrilo y tioácidos en presencia de cobre(I).

5.3. DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL

A pesar de que la síntesis de los tiocarboxilatos de cobre y plata es conocida desde hace muchos años²⁰, solo la estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ ha sido resuelta recientemente²⁸. En nuestro caso, la obtención de monocristales aptos para su estudio por difracción de rayos X, ha permitido dilucidar las estructuras de los compuestos **23-25**, comprobando que los compuestos **23** y **24** son isoestructurales, presentando ambos una estructura polimérica bidimensional. Por su parte, la estructura cristalina del tioacetato de plata $[\text{Ag}(\text{TA})]_n$ (**25**) también ha sido determinada, tratándose asimismo de un polímero de coordinación 2D.

Además, se ha encontrado que en estos compuestos el ligando tiocarboxilato presenta un modo de coordinación $\mu_4\text{-S,O}$ no observado con anterioridad en complejos con metales de transición, donde ambos átomos dadores se coordinan a cuatro iones metálicos distintos, actuando el átomo de azufre como triple puente. Esta capacidad coordinativa del átomo de oxígeno en ligandos tiocarboxilato no es habitual en complejos con metales del grupo 11, encontrándose tan solo cuatro compuestos de Cu ⁶,²⁵ y un único compuesto de Ag ⁴⁸ con enlaces de coordinación M-O.

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**)

La estructura cristalina del compuesto **23** ya ha sido publicada con anterioridad²⁸. Dicha estructura presenta una unidad asimétrica compuesta por un único átomo de cobre y un ligando tiobenzoato. Cada centro metálico adopta una geometría tetraédrica distorsionada coordinándose a tres átomos de azufre y a un átomo de oxígeno de cuatro ligandos tiocarboxilato diferentes (figura 5.3 izquierda), con distancias de enlace Cu-S de 2.280, 2.308 y 2.492 Å y Cu-O 2.131 Å.

Cada ligando tiobenzoato está unido a su vez a cuatro centros metálicos distintos, coordinándose a un átomo metálico a través del oxígeno, y puenteando tres átomos de Cu a través del átomo de azufre (figura 5.3 derecha).

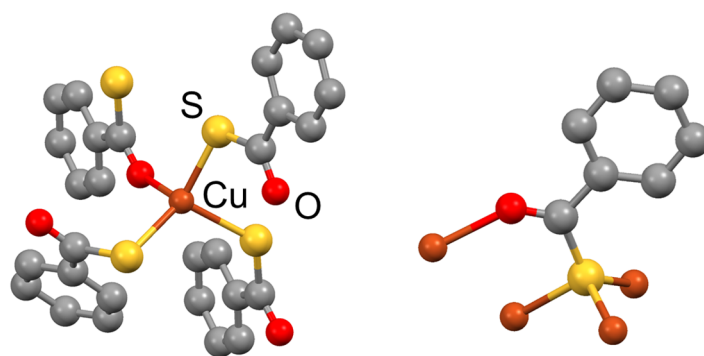


Figura 5.3. Entorno de coordinación del Cu (izquierda) y modo de coordinación del ligando tiobenzoato a los átomos de cobre (derecha) en el polímero **23**.

De esta forma, se constituye una red polimérica bidimensional que se extiende paralelamente al plano (001) (figura 5.4 izquierda). Dentro de esta red, las distancias Cu-Cu encontradas entre átomos de cobre puenteados por azufre son: 3.179, 3.803 y 4.188 Å.

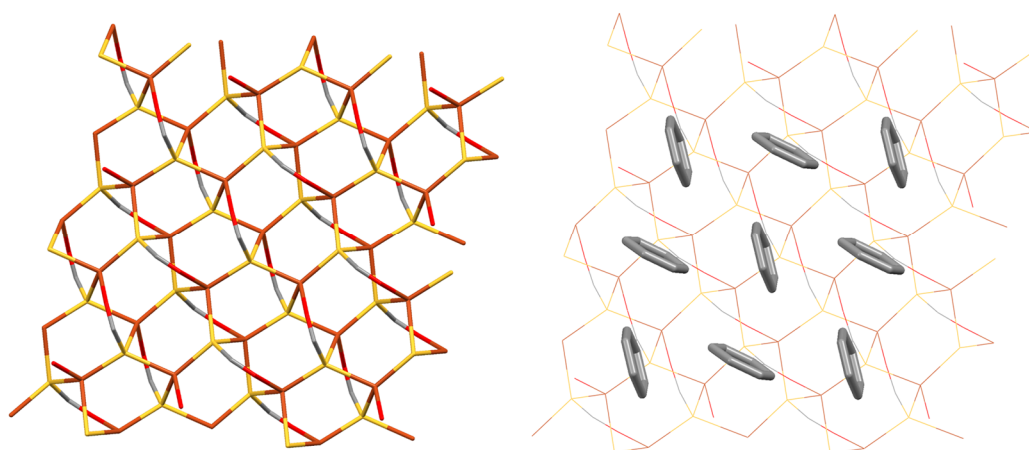


Figura 5.4. Vista a lo largo del eje *c* de la red bidimensional formada en **23** donde se han omitido (izquierda) y resaltado (derecha) los anillos aromáticos del ligando.

Por su parte, los anillos bencénicos del ligando se sitúan a ambos lados de la lámina quedando orientados en dos direcciones diferentes, formando un ángulo de 46.81° (figura 5.4 derecha). La distancia ($d > 4.47 \text{ \AA}$) y orientación de los anillos descarta la presencia de interacciones de tipo π - π entre los mismos. El ordenamiento supramolecular de las láminas formadas se basa en el apilamiento de las mismas a lo largo de la dirección cristalográfica [001] (figura 5.5). La altura de cada lámina es de 1.46 nm, estando separadas entre sí por una distancia de 1.306 \AA .

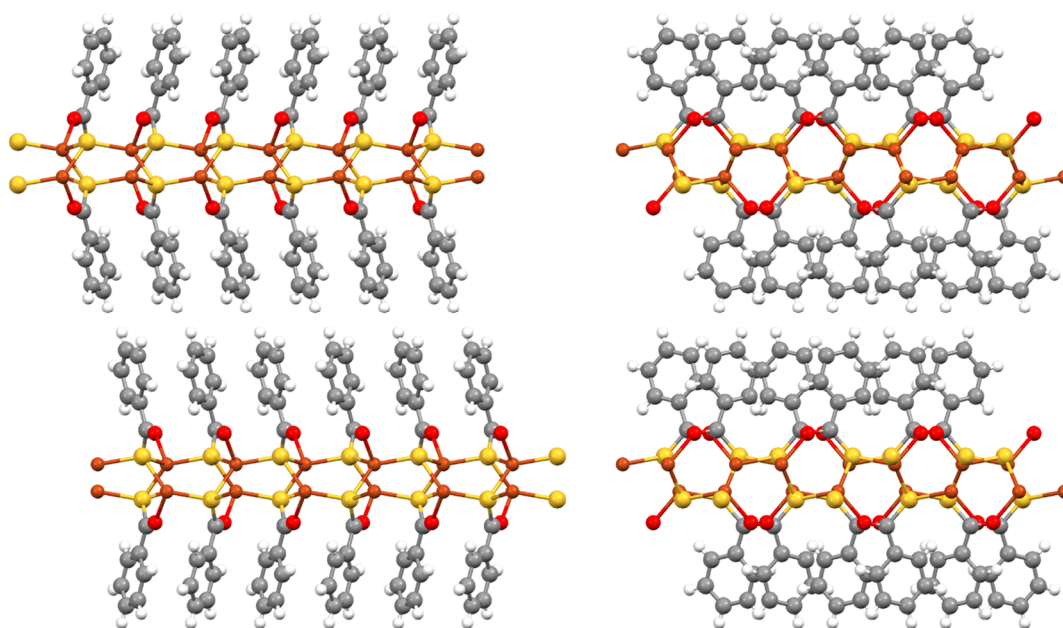


Figura 5.5. Vista del apilamiento de las láminas de **23** a lo largo del eje *a* (izquierda) y *b* (derecha).

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**)

El compuesto **24** presenta una estructura análoga a la de **23**, anteriormente descrita, mostrando un único centro metálico y una molécula de ligando cristalográficamente independientes, coordinándose cada átomo de plata a cuatro ligandos tiobenzoato y viceversa. Las distancias de enlace Ag-S tienen unos valores de 2.464 y 2.890 Å, mientras que en el enlace Ag-O la distancia es de 2.464 Å.

Si bien la coordinación del ligando se produce de la misma forma en ambos compuestos, en el compuesto **24**, la coordinación de los ligandos tiobenzoato, puentesando diferentes centros metálicos, hace que la distancia Ag-Ag sea de 3.070 Å, por debajo de la suma de radios de van der Waals (3.44 Å). Así, cada átomo de plata, establece interacciones Ag-Ag con dos átomos vecinos, pudiendo distinguirse cadenas Ag-Ag en zigzag que se extienden en la dirección [100] separadas entre sí por una distancia de 3.932 Å (figura 5.6).

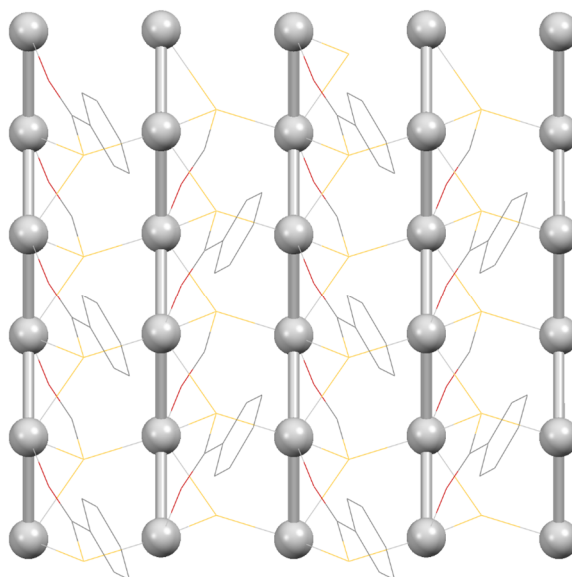


Figura 5.6. Representación de las cadenas formadas por los átomos de Ag a lo largo del eje cristalográfico a en el polímero **24**.

La disposición de los anillos aromáticos del ligando en direcciones no paralelas, formando un ángulo de 53.93° , en ambas caras de la lámina, es similar a la encontrada en **23**. El empaquetamiento de estas láminas se produce de igual manera a lo largo de la dirección [001], presentando una altura de 1.48 nm, y existiendo una separación entre ellas de 1.111 Å.

Estructura cristalina del compuesto $[\text{Ag}(\text{TA})]_n$ (**25**)

La estructura cristalina de **25** presenta una unidad asimétrica compuesta por cuatro átomos de plata y cuatro ligandos tioacetato (figura 5.7 izquierda). En esta unidad $[\text{Ag}_4(\text{TA})_4]$ se pueden distinguir dos modos de coordinación de los ligandos tioacetato: $\mu_3\text{-S}$ y $\mu_4\text{-S,O}$ (figura 5.7 derecha).

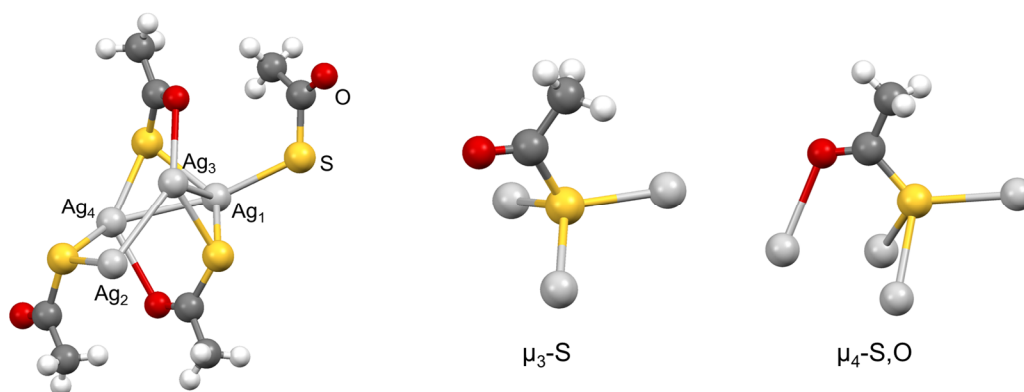


Figura 5.7. Representación de la unidad asimétrica $[\text{Ag}_4(\text{TA})_4]$ (izquierda) y vista de los dos modos de coordinación del ligando tioacetato en el polímero **25** (derecha).

En la figura 5.8 se muestran los entornos de coordinación de cada átomo metálico, pudiendo distinguir dos geometrías de coordinación distintas, tetraédrica (Ag_1 , Ag_3 y Ag_4) y lineal (Ag_2). Los átomos de oxígeno se coordinan a la plata, con distancias de enlace Ag-O de 2.635 y 2.678 Å, mientras que las distancias de enlace Ag-S están comprendidas entre 2.388 y 2.660 Å.

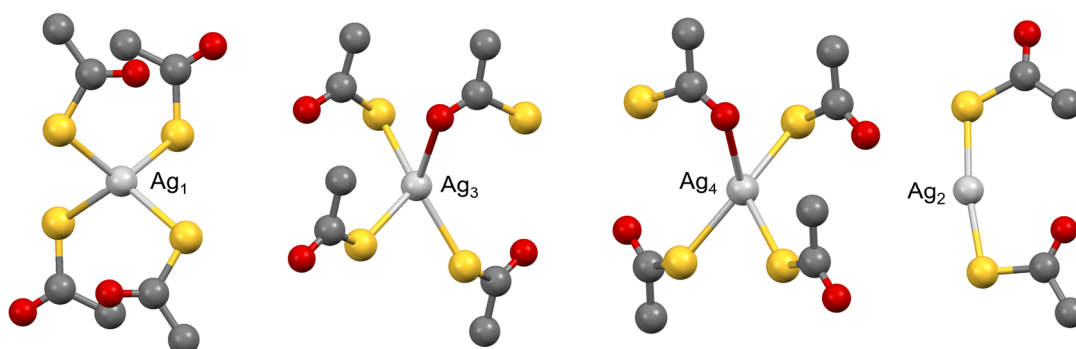


Figura 5.8. Vista de los entornos de coordinación de los átomos de Ag en el polímero **25**.

A través de estos enlaces, se constituye una red polimérica bidimensional que se extiende paralelamente al plano (001). Dentro de esta lámina, se dan distancias Ag-Ag por debajo de la suma de radios de van der Waals (3.05-3.26 vs 3.44 Å). Considerando estos enlaces metal-metal, dentro de la red bidimensional pueden distinguirse subunidades Ag_8 constituidas por dos unidades asimétricas $[\text{Ag}_4(\text{TA})_4]$ donde ocho átomos de plata forman un anillo (figura 5.9).

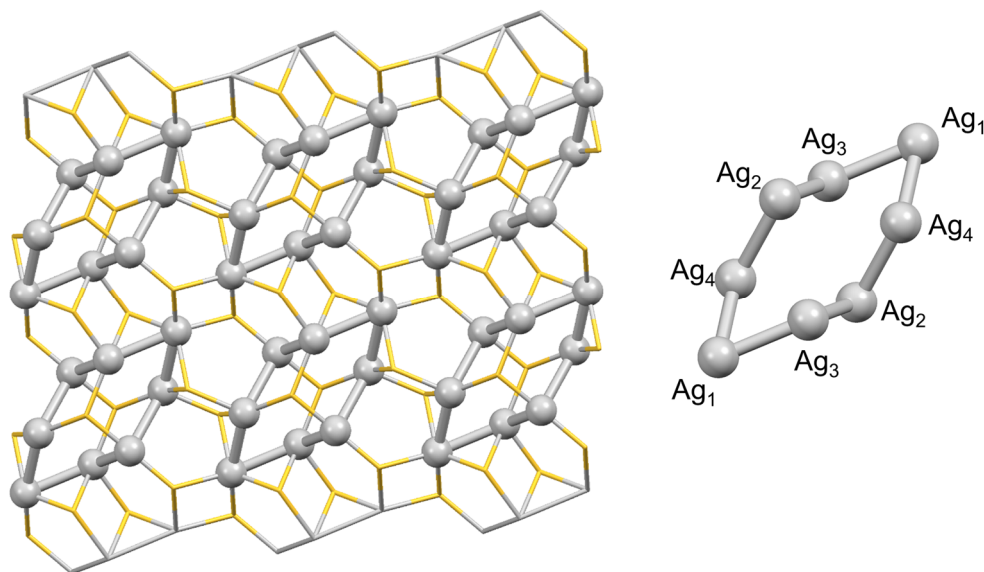


Figura 5.9. Vista de la red bidimensional formada en el plano (001) a través de enlaces Ag-S y Ag-Ag (izquierda) y detalle de un anillo Ag_8 (derecha).

Del mismo modo que en los compuestos **23** y **24**, las láminas formadas quedan apiladas a lo largo de la dirección [001], presentando cada una de ellas una altura de 1.12 nm, estando separadas entre sí a una distancia de 0.396 Å (figura 5.10).

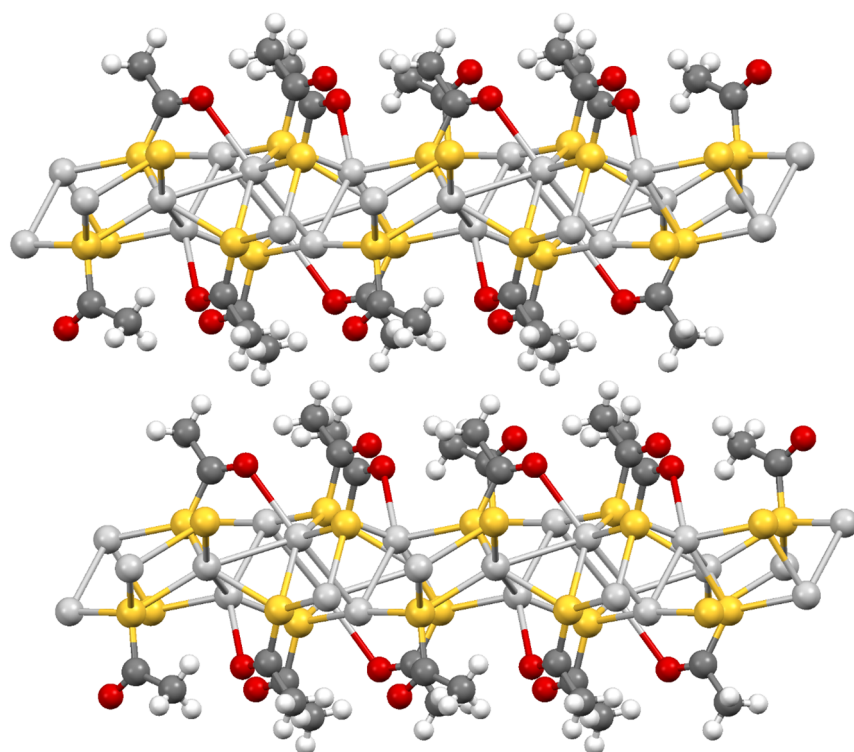


Figura 5.10. Vista del apilamiento de las láminas de **25** a lo largo del eje *a*.

5.4. ANÁLISIS TÉRMICO

La estabilidad térmica de los tiobenzoatos de Cu(I) y Ag(I) ya ha sido previamente investigada^{21, 27}. Los termogramas obtenidos para ambos compuestos indican que, bajo atmósfera inerte, los compuestos **23** y **24** son estables térmicamente hasta aproximadamente 150 y 170 °C respectivamente (figura 5.11). El porcentaje en masa de los residuos sólidos es consistente con la transformación de los compuestos en los correspondientes sulfuros metálicos M_2S (tabla 5.1).

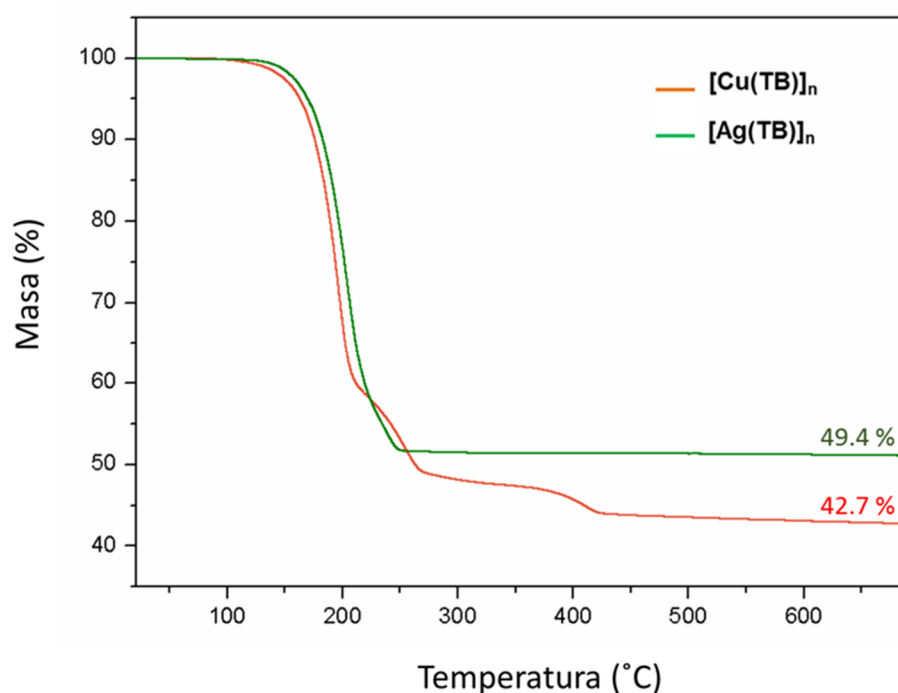


Figura 5.11. Termogramas de los polímeros **23** y **24** bajo atmósfera de nitrógeno.

	T_i	T_f	$\Delta m\%$ <i>exp.</i>	$\Delta m\%$ <i>teor.</i>	<i>Residuo</i> <i>teor.</i>
[Cu(TB)] _n	104	522	56.6	60.9	Cu ₂ S
[Ag(TB)] _n	119	253	49.3	49.4	Ag ₂ S

Tabla 5.1. Datos del análisis térmico de los polímeros **23** y **24**. T_i = temperatura inicial; T_f = temperatura final; $\Delta m\%$ *exp.*= porcentaje de pérdida de masa experimental; $\Delta m\%$ *teor.*= porcentaje de pérdida de masa teórico; *Residuo teor.*= residuo sólido propuesto.

5.5. PROPIEDADES FÍSICAS

5.5.1. Propiedades eléctricas

Se ha determinado la conductividad eléctrica, a temperatura ambiente, de los polímeros de coordinación **23-25**. Las medidas se han realizado empleando distintos cristales, utilizando el método de dos contactos. Los valores de conductividad obtenidos a partir de las gráficas I-V (figura 5.12), son de $1.3 \cdot 10^{-6}$, $1.1 \cdot 10^{-7}$ y $2.9 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para los compuestos **23**, **24** y **25** respectivamente, siendo indicativos de un comportamiento semiconductor.

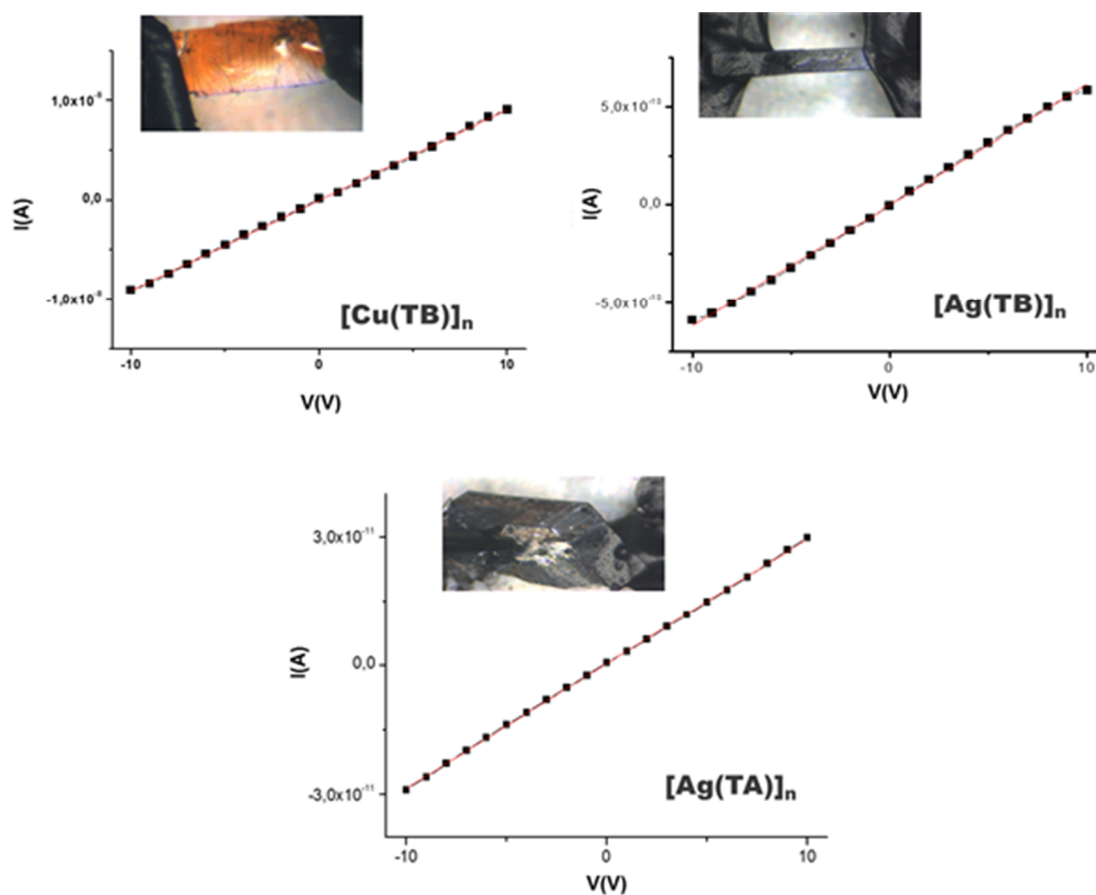


Figura 5.12. Gráficas I-V de los compuestos **23-25**. Insertadas, imágenes de algunos de los cristales empleados en las medidas.

Con el propósito de confirmar la naturaleza semiconductor de los compuestos, se han realizado medidas de la conductividad de los polímeros **23** y **24** a temperatura variable utilizando el método de cuatro contactos, realizando las medidas en un sistema PPMS. Debido a la inestabilidad de los cristales del polímero **25**, no fue posible la medida de la conductividad de los mismos a temperatura variable. En la figura 5.13 se muestran las gráficas ρ vs T y $\ln \rho$ vs $1/T$ para los dos polímeros. En ambos casos, las gráficas ρ - T obtenidas evidencian un comportamiento semiconductor, ya que el aumento de la temperatura provoca una disminución de la resistividad de los compuestos. Por otro lado, las gráficas $\ln \rho$ vs $1/T$ para ambos compuestos demuestran una dependencia de la conductividad con la temperatura tipo Arrhenius: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, con valores de energía de activación (E_a) de 0.64 y 1.02 eV para los polímeros **23** y **24** respectivamente.

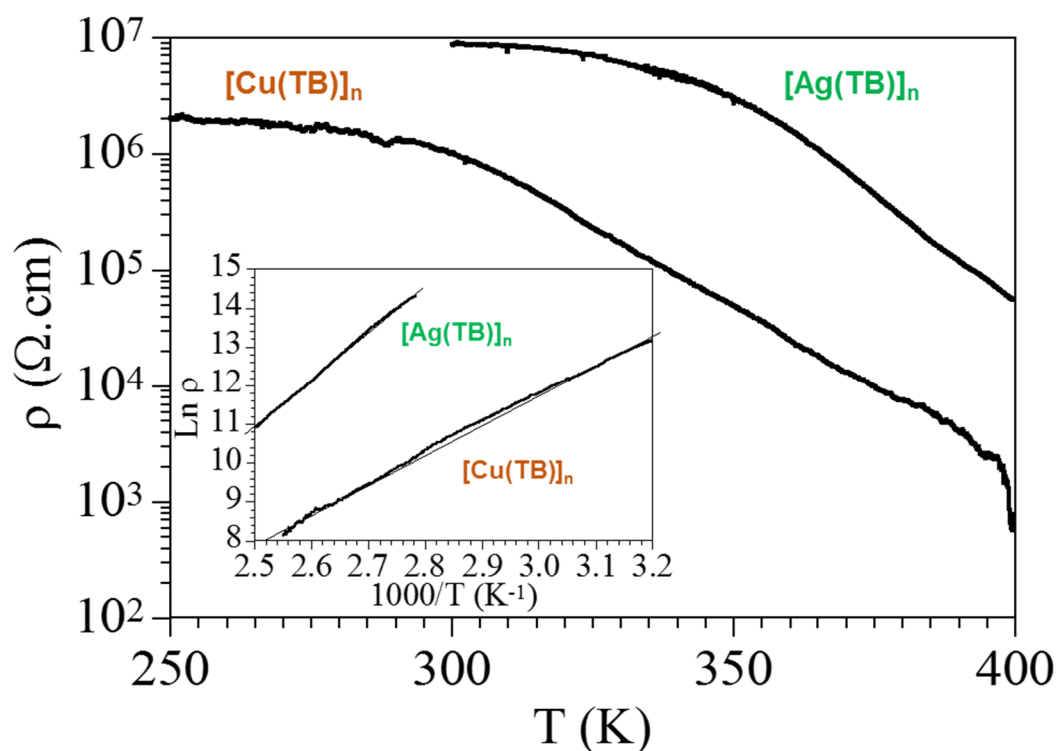


Figura 5.13. Representación ρ vs T para los polímeros $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**) y $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**). Insertada, representación $\ln \rho$ vs $1000/T$ y su ajuste lineal.

Los compuestos **23-25** forman redes bidimensionales que se extienden a través de enlaces entre los átomos metálicos y el azufre (M-S), con distancias de entre 2.280-2.492 Å en el caso del polímero **23**, y distancias de entre 2.464-2.890 Å y 2.388-2.607 Å, en los polímeros de Ag(I) **24** y **25**, respectivamente (tabla 5.2). Si se comparan las distancias de enlace M-S encontradas en los compuestos de Ag(I), estas son menores en el polímero **25**, lo que encaja con el valor de la conductividad eléctrica mayor. De este modo, los valores de conductividad están directamente relacionados con las distancias M-S, siendo mayor la conductividad en aquellos polímeros con distancias M-S menores.

	Conductividad σ_{300K} (S·cm ⁻¹)	Ea (eV)	Distancias M-S (Å)
23	1.3·10⁻⁶	0.64	2.280-2.492
24	1.1·10⁻⁷	1.02	2.464- 2.890
25	2.9·10⁻⁶		2.388 -2.607

Tabla 5.2. Datos de conductividad obtenidos a 300 K y valores de las distancias de enlace M-S para los compuestos **23-25**.

5.5.2. Propiedades ópticas

Las propiedades luminiscentes de los compuestos **23** y **24** han sido investigadas en estado sólido, habiéndose registrado los espectros de emisión ($\lambda_{\text{exc}} = 359$ nm) de los polímeros a temperatura ambiente (figura 5.14). El polímero **23** muestra bandas de emisión a 438 y 493 nm, junto con varias bandas más débiles centradas en 612 nm. En el caso del polímero **24**, se observan una débil banda de emisión a 439 nm y otra muy ancha e intensa, con máximos a 496 y 516 nm.

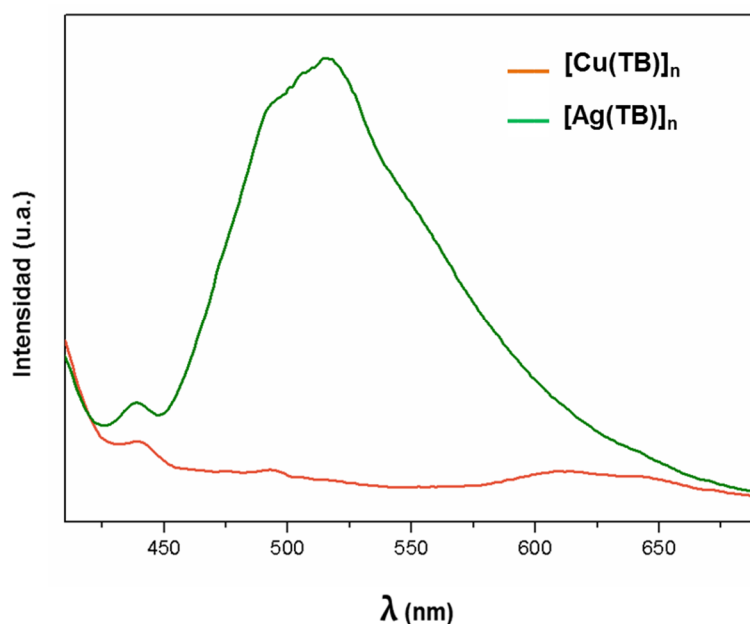


Figura 5.14. Espectros de emisión en estado sólido a temperatura ambiente de los compuestos **23** (naranja) y **24** (verde). $\lambda_{\text{exc}} = 359$ nm.

Estas bandas de emisión están presentes en el espectro de estado sólido del ligando libre, mostrando máximos a 416, 470 y 496 nm (figura 5.15). Por esta razón, es posible relacionar la luminiscencia de los polímeros **23** y **24** con transiciones centradas en el ligando $\pi \rightarrow \pi^*$.

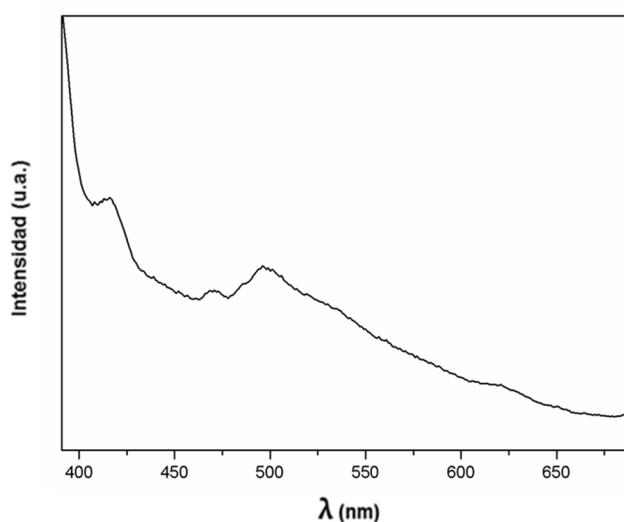


Figura 5.15. Espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente del ácido tiobenzoico. $\lambda_{\text{exc}} = 359 \text{ nm}$.

En el caso del compuesto **24**, hay que tener en cuenta la posible contribución de transiciones centradas en el metal (CM) $d^{10} \rightarrow d^9s^1$, debido a que las distancias Ag-Ag (3.070 \AA) son menores que la suma de radios de van der Waals (3.44 \AA). Por otro lado, la débil emisión a 612 nm observada en el polímero **23**, puede asignarse tentativamente a la transferencia de carga del ligando al metal (TCLM), ya que los orbitales π^* de los ligandos tiolato presentan una energía demasiado alta para justificar una transferencia de carga del metal al ligando (TCML)^{60,62-64}. En este caso, la contribución de la transición centrada en el metal (CM) queda descartada ya que, en el compuesto **23** las distancias Cu-Cu son mayores que la suma de radios de van der Waals (2.8 \AA)⁴⁹. La mayor intensidad de emisión exhibida por el polímero **24** con respecto a **23**, resulta sorprendente ya que en general, los compuestos de Ag(I) muestran una emisión mucho menor que los compuestos de Cu(I), siendo estos en muchas ocasiones altamente emisivos, incluso a temperatura ambiente⁵⁰.

5.6. ESTUDIOS EN DISOLUCIÓN

La solubilidad exhibida por los compuestos **23** y **24** en acetonitrilo y piridina respectivamente, ha permitido la obtención de monocristales mediante la recrystalización de los sólidos aislados. Este comportamiento es similar al observado en los compuestos $[MX(TAA)]_n$ (apartado 4.2), donde los polímeros de Cu ($X = \text{Br}$, **9** y **10**) en acetonitrilo y Ag ($X = \text{Cl}$, **11** y **Br**, **12**) en piridina, también han podido ser recrystalizados. Además, los estudios en disolución realizados con estos polímeros, demuestran que la solubilización tiene lugar a través de un proceso disociativo reversible que conlleva la presencia de los bloques de construcción en disolución. En vista de la similitud en cuanto a la solubilidad de ambos sistemas y tomando como referencia los estudios previos realizados sobre los compuestos $[MX(TAA)]_n$, se ha estudiado el comportamiento en disolución de los polímeros de coordinación **23** y **24**.

Con la intención de identificar las especies presentes en disolución, se han registrado los espectros de absorción UV-vis de **23**, el ácido tiobenzoico, el tiobenzoato amónico y el amoníaco en disolución de acetonitrilo a temperatura ambiente (figura 5.16). El tiobenzoato amónico fue obtenido *in situ* al añadir NH_3 sobre una disolución de ácido tiobenzoico, registrando su espectro de absorción. El espectro del compuesto **23** muestra tres bandas de absorción a 198, 227 y 311 nm, que también están presentes en el espectro del tiobenzoato (195, 229 y 304 nm). La mayor intensidad de la banda a 195 nm es debida a la presencia de NH_3 , ya que el espectro de absorción del mismo muestra una banda de absorción muy intensa a esa longitud de onda. Por su parte, en el espectro del ácido tiobenzoico aparecen dos bandas de absorción con máximos a 199 y 243 nm. Estos resultados indican que al disolver el compuesto **23** en acetonitrilo, el ligando queda en disolución como anión tiobenzoato, no detectándose ácido tiobenzoico. La presencia del anión tiocarboxilato en disolución se justifica debido a la ausencia de reactividad ácido-base del acetonitrilo.

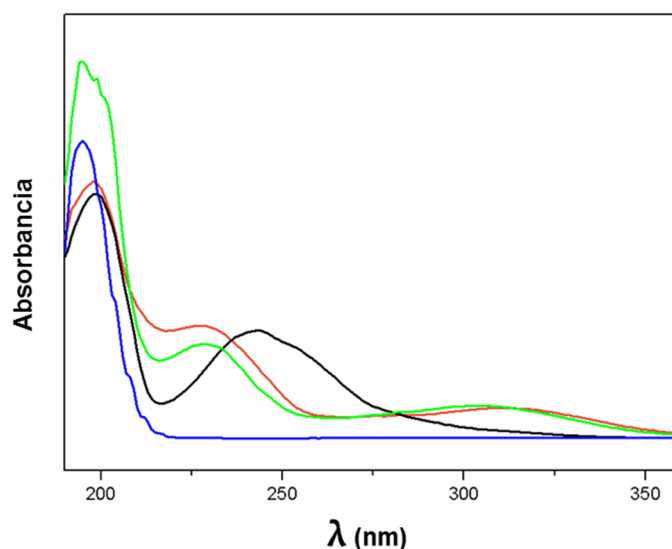


Figura 5.16. Espectros de absorción UV-vis del compuesto **23** (naranja), tiobenzoato amónico (verde), amoníaco (azul) y ácido tiobenzoico (negro) en acetonitrilo.

En el caso del compuesto **24**, debido a la absorción en la región UV-vis por parte de la piridina y a la insolubilidad del compuesto en acetonitrilo, el estudio en disolución mediante espectrofotometría UV-vis no fue posible.

Adicionalmente, con el fin de comprobar la reversibilidad del proceso de solubilización, se han preparado disoluciones de los compuestos **23** y **24** en acetonitrilo y piridina respectivamente y se han caracterizado los sólidos obtenidos tras eliminar el disolvente a vacío, mediante FT-IR, análisis químico y difracción de rayos X de polvo (figura 5.17). Los resultados indican que el proceso de solubilización es reversible al obtenerse de nuevo los compuestos de partida.

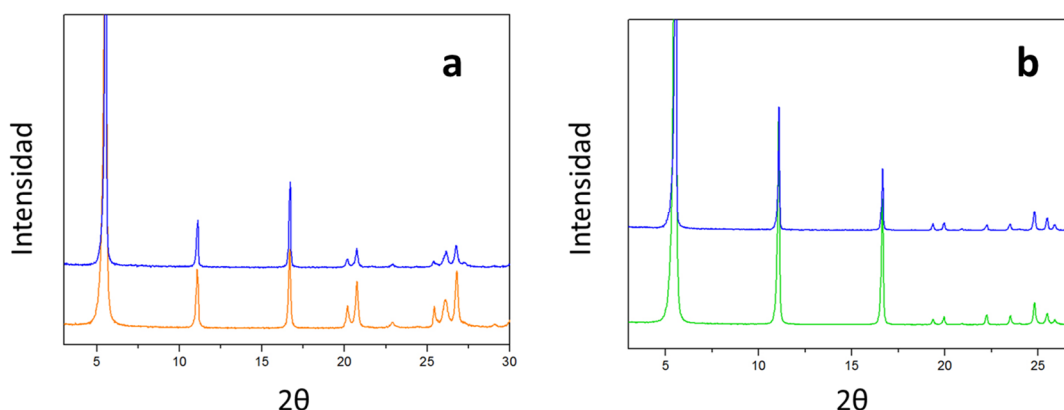


Figura 5.17. a) Difractograma de rayos X en polvo de **23** antes de disolver en acetonitrilo (naranja) y después de eliminar el disolvente (azul). b) Difractograma de rayos X en polvo de **24** antes de disolver en piridina (verde) y después de eliminar el disolvente (azul).

5.7. ESTUDIOS DE LA PROCESABILIDAD DEL POLÍMERO $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**)

En el apartado anterior se han descrito los estudios en disolución realizados sobre los polímeros $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**) y $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**), demostrando que estos compuestos pueden disolverse mediante un proceso de disociación reversible, presentando un comportamiento similar a los compuestos $[\text{CuX}(\text{TAA})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br (**9**), I (**10**)) y $[\text{AgX}(\text{TAA})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**11**), Br (**12**), estudiados con anterioridad (apartado 4.2.5). La elevada solubilidad en piridina mostrada por **24**, nos hizo plantearnos la posibilidad de aprovechar esta característica para procesar este compuesto y estudiar sus propiedades en la nanoescala. Por otra parte, dado que presenta una estructura bidimensional, resulta un candidato adecuado para la obtención de nanoláminas basadas en polímeros de coordinación⁵¹⁻⁵³.

Como primera aproximación se empleó el método de formación de películas en la superficie aire-agua, comentado en el apartado 4.2.6, trabajando de forma análoga. En este caso, se preparó una disolución 0.5 M del polímero **24** en piridina, empleando un volumen de adición de 100 μl . Las películas retenidas en la interfase aire-agua fueron transferidas a una superficie de vidrio mediante el método *Langmuir-Schaefer* (LS) (figura 4.2.23) y caracterizadas mediante difracción de rayos X de incidencia rasante permitiendo identificar los picos más intensos correspondientes al polímero **24** (figura E.30). Para conocer su morfología, las muestras fueron analizadas mediante FE-SEM, encontrando agregados dispersos de partículas, con forma lenticular, de entre 100 y 500 nm de diámetro, como puede observarse en la figura 5.18.

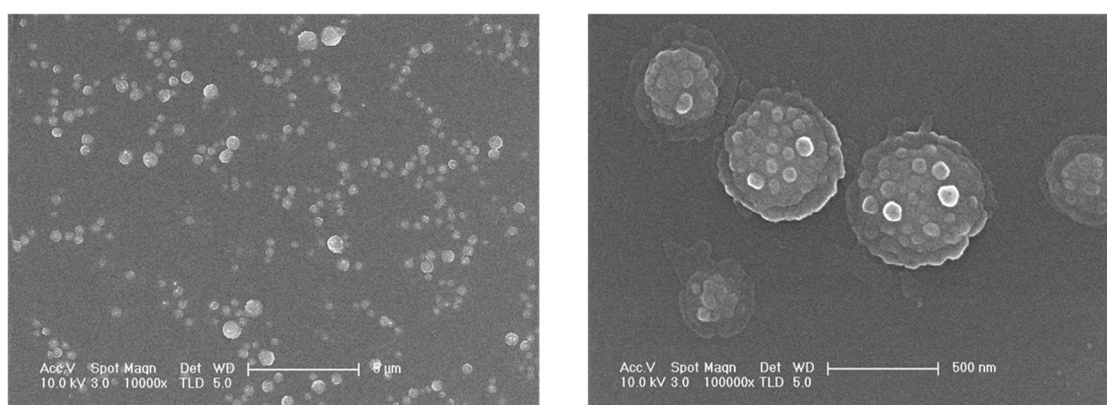


Figura 5.18. Imágenes FE-SEM de los agregados lenticulares obtenidos en la interfase aire-agua tras la adición de una disolución de $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**) en piridina sobre agua.

A la luz de los resultados, continuando con una estrategia ascendente (*bottom-up*) y con el objetivo de favorecer el confinamiento del material en dos dimensiones, se llevó a cabo la síntesis de **24** en la interfase líquido-líquido. El procedimiento empleado se esquematiza en la figura 5.19. Inicialmente, se adicionó una disolución de ácido tiobenzoico en n-pentano ($2 \cdot 10^{-2}$ M), sobre una disolución de AgNO_3 en agua destilada ($1 \cdot 10^{-2}$ M) contenida en un vaso de precipitados, en cantidades equimolares. De forma casi inmediata pudo observarse la formación de precipitado en la interfase. Tras dejar en reposo la mezcla y dejar evaporar el disolvente (30-40 min.) la película retenida en la interfase aire-agua fue transferida a una superficie de vidrio mediante el método *Langmuir-Schaefer* (LS).

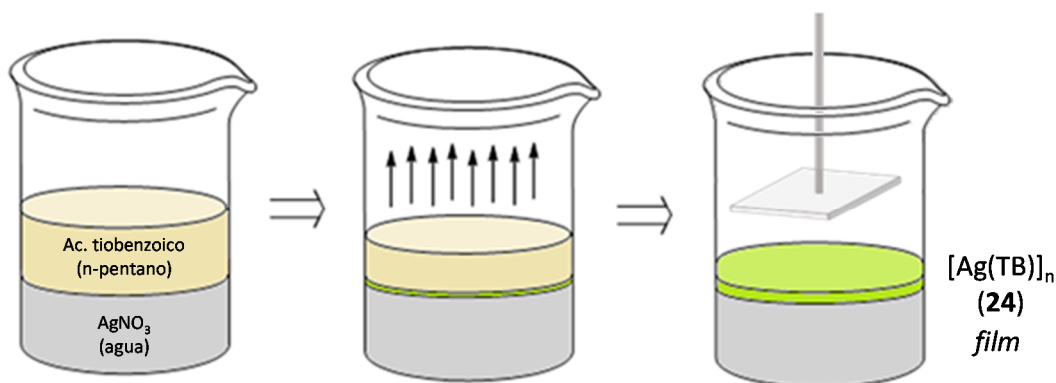


Figura 5.19. Representación del procedimiento experimental llevado a cabo en la síntesis interfacial de $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**) y su transferencia a una superficie de vidrio.

Las películas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X en polvo, obteniendo un difractograma correspondiente al polímero **24** (figura 5.20). Por su parte, un análisis de las películas mediante FE-SEM, permitió identificar láminas, con un espesor aproximado de $1 \mu\text{m}$, constituidas por la agregación de partículas de entre 100 y 500 nm (figura 5.21).

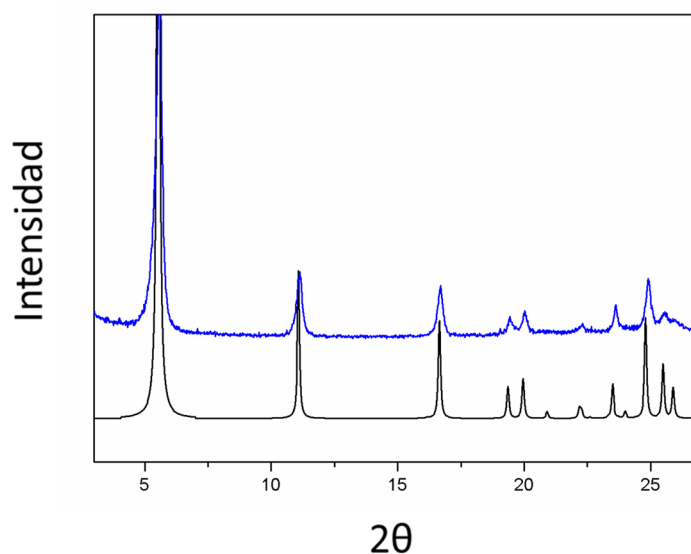


Figura 5.20. Difractograma de rayos X en polvo de la lámina obtenida mediante síntesis interfacial de $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**) (azul) y difractograma simulado del compuesto (negro).

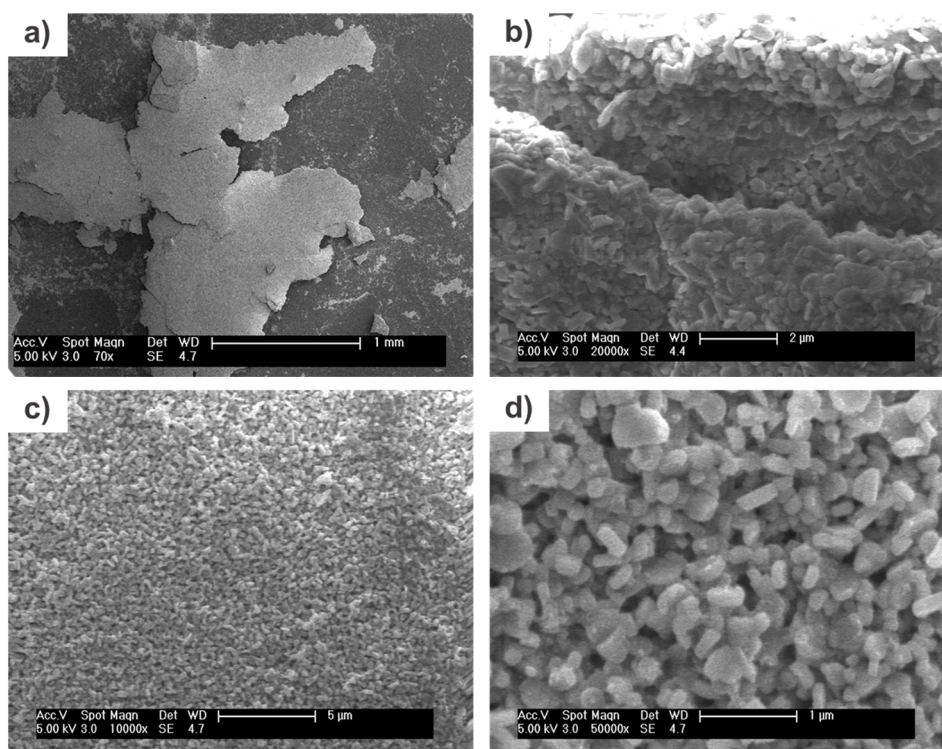


Figura 5.21. Imágenes FE-SEM de la película de $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**) formada mediante síntesis interfacial. a) Vista de un fragmento. b) Espesor de una lámina observado en un pliegue. c) Vista de la superficie. d) Detalle de la superficie observándose la agregación de partículas.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas eléctricamente mediante el método de dos contactos, mostrando un comportamiento aislante. Esto podría ser debido a la naturaleza policristalina de las películas formadas, ya que el contacto intergranular supone un obstáculo para la conducción y a medida que el tamaño de grano disminuye, cabe esperar un aumento de la resistividad. De esta forma, la morfología obtenida mediante esta aproximación da lugar a una disminución drástica de la conductividad eléctrica del polímero **24**.

5.8. CONCLUSIONES

- La solubilidad mostrada por los polímeros $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**) y $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**), en acetonitrilo y piridina respectivamente, ha hecho posible la obtención de monocristales por recristalización de los sólidos aislados. Así mismo, la síntesis por difusión y a baja temperatura del polímero $[\text{Ag}(\text{TA})]_n$ (**25**), ha dado lugar a la síntesis de cristales del mismo, a pesar de su inestabilidad. El estudio por difracción de rayos X de los cristales así obtenidos ha permitido la resolución de las estructuras cristalinas de estos polímeros.

- La utilización de acetonitrilo como disolvente en la reacción entre los haluros de Cu(I/II) y los ácidos tioacético y tiobenzoico, da lugar a la síntesis de los compuestos $[\text{CuX}(\text{TAA})]$ (capítulo 4), debido a la formación *in situ* de tioacetamida (TAA), teniendo lugar dicha reacción a temperatura ambiente.

- El estudio de las propiedades eléctricas de estos compuestos revela que se comportan como semiconductores, con valores de conductividad a temperatura ambiente, de entre 10^{-6} - 10^{-7} S·cm⁻¹.

- Se han investigado las propiedades luminiscentes de los compuestos **23** y **24**, observando una mayor intensidad de emisión en el caso del polímero **24**. Este hecho resulta sorprendente ya que típicamente, los compuestos de Ag(I) presentan una menor emisión que los compuestos análogos de Cu(I).

- Los estudios en disolución llevados a cabo con los polímeros **23** y **24**, indican que la solubilización de los mismos tiene lugar a través de un proceso disociativo reversible, quedando los bloques de construcción en disolución. Este comportamiento es análogo al observado en los compuestos tipo $[\text{MX}(\text{TAA})]_n$ (capítulo 4). La elevada solubilidad mostrada por el compuesto **24** ha sido aprovechada para la obtención de películas en la interfase aire-agua, si bien el uso de esta metodología ha dado lugar a la obtención de partículas lenticulares de entre 100 y 500 nm.

- Se ha llevado a cabo la síntesis del polímero **24** en la interfase n-pentano-agua, obteniendo películas delgadas con un espesor aproximado de 1 μm , compuestas por la agregación de dominios cristalinos. La caracterización eléctrica de estas láminas indica que estas presentan una conductividad muy baja, menor que la observada en cristales, pudiendo ser debido a un aumento de los defectos.

5.9. BIBLIOGRAFÍA

1. Devy, R.; Vittal, J. J.; Dean, P. A. W., Synthesis and Stereochemistry of Homoleptic Transition Metal Thiobenzoate Complexes, $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{M}(\text{SC}(\text{O})\text{Ph})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{and Ni}$). *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 6939-6941.
2. T. Sampanthar, J.; J. Vittal, J.; A. W. Dean, P., Chemistry of thiocarboxylates: syntheses and characterization of silver and copper thiocarboxylate complexes, and the structures of $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{M}(\text{SC}(\text{O})\text{Me})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ or Ag) and $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{Ag}(\text{SC}(\text{O})\text{Ph})_2]$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 3153-3156.
3. Melson, G. A.; Crawford, N. P.; Geddes, B. J., Thiocarboxylates of nickel(II). *Inorganic Chemistry* **1970**, 9, 1123-1126.
4. Chaturvedi, J.; Bhattacharya, S.; Prasad, R., Novel heterobimetallic thiocarboxylate complexes: synthesis, characterization and application as single source precursor for ternary chalcogenides. *Dalton Transactions* **2010**, 39, 8725-8732.
5. Singh, S.; Chaturvedi, J.; Bhattacharya, S., Syntheses and structural studies of heterobimetallic thiocarboxylate complexes containing zinc and silver. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, 407, 31-36.
6. Deivaraj, T. C.; Lai, G. X.; Vittal, J. J., Chemistry of thiocarboxylates: synthesis and structures of neutral copper(I) thiocarboxylates with triphenylphosphine. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, 1028-1034.
7. Deivaraj, T. C.; Vittal, J. J., Chemistry of thiocarboxylates: Synthesis and structures of neutral silver(I) thiocarboxylates with triphenylphosphine. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 329-335.
8. Vittal, J. J.; Sampanthar, J. T.; Lu, Z., Coordination polymers of zinc and cadmium thiocarboxylates with 4,4'-bipyridine ligands. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 343, 224-230.
9. Chaturvedi, J.; Singh, S.; Bhattacharya, S.; Nöth, H., The chemistry of cadmium-thiocarboxylate derivatives: synthesis, structural features, and application as single source precursors for ternary sulfides. *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 10056-10069.
10. Musaev, F. N.; Mamdeov, K. S.; Movsumov, É. M.; Shnulin, A. N.; Amiraslanov, I. R., Crystal and molecular structure of di(monothiobenzoato) cadmium(II) monoethanol. *J Struct Chem* **1978**, 19, 440-445.
11. Allen, F., The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B* **2002**, 58, 380-388.
12. Vittal, J. J.; Deivaraj, T. C., Group 11 and 13 metal thiocarboxylate compounds as single source molecular precursor for bulk metal sulfide materials and thin films. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2002**, 45, 21-27.
13. Vallejo-Sánchez, D.; Beobide, G.; Castillo, O.; Lanchas, M., Zinc thiocarboxylate complexes as precursors for zinc sulfide nanoparticles under aerobic conditions. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, 2013, 5592-5602.
14. Wu, Y.; Wadia, C.; Ma, W.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P., Synthesis and photovoltaic application of copper(I) sulfide nanocrystals. *Nano Letters* **2008**, 8, 2551-2555.
15. Han, S.-D.; Singh, K. C.; Lee, H.-S.; Cho, T.-Y.; Hulme, J. P.; Han, C.-H.; Chun, I.-S.; Gwak, J., Synthesis and photoluminescence properties of Mn^{2+} doped ZnS nano-crystals with surface passivation. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 112, 1083-1087.
16. Sun, Y.; Liu, C.; Grauer, D. C.; Yano, J.; Long, J. R.; Yang, P.; Chang, C. J., Electrodeposited cobalt-sulfide catalyst for electrochemical and photoelectrochemical hydrogen generation from water. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 17699-17702.

17. Moodenbaugh, A. R.; Johnston, D. C.; Viswanathan, R.; Shelton, R. N.; DeLong, L. E.; Fertig, W. A., Superconductivity of transition metal sulfides, selenides, and phosphides with the NaCl structure. *J Low Temp Phys* **1978**, 33, 175-203.
18. Joshi, D. K.; Bhattacharya, S., Synthesis and structural characterization of a few thiocarboxylatonickel(II) complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, 411, 119-127.
19. Dahl, E. W.; Baddour, F. G.; Fiedler, S. R.; Hoffert, W. A.; Shores, M. P.; Yee, G. T.; Djukic, J.-P.; Bacon, J. W.; Rheingold, A. L.; Doerrer, L. H., Antiferromagnetic coupling across a tetrametallic unit through noncovalent interactions. *Chemical Science* **2012**, 3, 602-609.
20. Savant, V. V.; Gopalakrishnan, J.; Patel, C. C., Metal monothiobenzoates. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 748-51.
21. Nair, K. P.; Nair, C. G. R., Copper(I) thiobenzoate. *Indian J. Chem.* **1971**, 9, 706-8.
22. Ray, A.; Sathyanarayana, D. N., Thioacetic acid complexes. *Indian J. Chem.* **1975**, 13, 1086-7.
23. Vittal, J. J.; Ng, M. T., Chemistry of metal thio- and selenocarboxylates: precursors for metal sulfide/selenide materials, thin films, and nanocrystals. *Accounts of Chemical Research* **2006**, 39, 869-877.
24. Deivaraj, T. C.; Park, J.-H.; Afzaal, M.; O'Brien, P.; Vittal, J. J., Single-source precursors to ternary silver indium sulfide materials. *Chem. Commun.* **2001**, 2304-2305.
25. Deivaraj, T. C.; Vittal, J. J., Synthesis, structures and ³¹P NMR studies of bis(diphenylphosphino)methane adducts of copper and silver thiocarboxylates. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 322-328.
26. Lim, W. P.; Wong, C. T.; Ang, S. L.; Low, H. Y.; Chin, W. S., Phase-selective synthesis of copper sulfide nanocrystals. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6170-6177.
27. Zhihua, Z.; Wen Pei, L.; Chiong Teck, W.; Hairuo, X.; Fenfang, Y.; Wee Shong, C., From metal thiobenzoates to metal sulfide nanocrystals: an experimental and theoretical investigation. *Nanomaterials* **2012**, 2.
28. Joshi, D. K.; Mishra, K. B.; Tiwari, V. K.; Bhattacharya, S., Synthesis, structure, and catalytic activities of new Cu(I) thiocarboxylate complexes. *RSC Advances* **2014**, 4, 39790-39797.
29. Cullis, C. F.; Trimm, D. L., Homogeneous catalysis of the oxidation of thiols by metal ions. *Discussions of the Faraday Society* **1968**, 46, 144-149.
30. Supale, A.; Gokavi, G., Oxidation of thiols to disulfides using H₂O₂ catalyzed by recyclable chromic potassium sulphate at room temperature. *React Kinet Catal Lett* **2008**, 93, 141-148.
31. Arisawa, M.; Sugata, C.; Yamaguchi, M., Oxidation/reduction interconversion of thiols and disulfides using hydrogen and oxygen catalyzed by a rhodium complex. *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 6097-6099.
32. Singh, S.; Chaturvedi, J.; Bhattacharya, S.; Nöth, H., Silver(I) catalyzed oxidation of thiocarboxylic acids into the corresponding disulfides and synthesis of some new Ag(I) complexes of thiophene-2-thiocarboxylate. *Polyhedron* **2011**, 30, 93-97.
33. Curphey, T. J., Thionation with the reagent combination of phosphorus pentasulfide and hexamethyldisiloxane. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67, 6461-6473.
34. Cava, M. P.; Levinson, M. I., Thionation reactions of lawesson's reagents. *Tetrahedron* **1985**, 41, 5061-5087.
35. Gilbert, E. E.; Rumanowski, E. J.; Newallis, P. E., Simplified preparation of aliphatic thioamides. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1968**, 13, 130-131.
36. Boys, M. L.; Downs, V. L., Preparation of primary thioamides from nitriles using sodium hydrogen sulfide and diethylamine hydrochloride. *Synthetic Communications* **2006**, 36, 295-298.

37. Manaka, A.; Sato, M., Synthesis of aromatic thioamide from nitrile without handling of gaseous hydrogen sulfide. *Synthetic Communications* **2005**, 35, 761-764.
38. Dixon, S.; Whitby, R. J., Efficient synthesis of thioamide terminated molecular wires. *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 8147-8150.
39. Bagley, M. C.; Chapaneri, K.; Glover, C.; Merritt, E. A., Simple microwave-assisted method for the synthesis of primary thioamides from nitriles. *Synlett* **2004**, 2004, 2615-2617.
40. Babak, K.; Dawood, E., Phosphorus Pentasulfide: A mild and versatile reagent for the preparation of thioamides from nitriles. *ChemInform* **2006**, 37.
41. Brillon, D., A new thionation reagent: Preparation of primary thioamides from nitriles. *Synthetic Communications* **1992**, 22, 1397-1401.
42. Goswami, S.; Maity, A. C.; Das, N. K., Advanced reagent for thionation: Rapid synthesis of primary thioamides from nitriles at room temperature. *Journal of Sulfur Chemistry* **2007**, 28, 233-237.
43. Taylor, E. C.; Zoltewicz, J. A., A new synthesis of aliphatic and aromatic thioamides from nitriles. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 2656-2657.
44. Matloubi Moghaddam, F.; Hojabri, L.; Dohendou, M., Microwave-assisted conversion of nitriles to thioamides in solvent-free condition. *Synthetic Communications* **2003**, 33, 4279-4284.
45. Gauthier, J. Y.; Lebel, H., A remarkably simple conversion of nitriles to thioamides. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1994**, 95, 325-326.
46. Ikeda, K.; Sato, K.; Nishino, R.; Aoyama, S.; Suzuki, T.; Sato, M., 2-Deoxy-2,3-didehydro-N-acetylneuraminic acid analogs structurally modified by thiocarbamoylalkyl groups at the C-4 position: Synthesis and biological evaluation as inhibitors of human parainfluenza virus type 1. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2008**, 16, 6783-6788.
47. Mahammed, K. A.; Jayashankara, V. P.; Premsai Rai, N.; Mohana Raju, K.; Arunachalam, P. N., A mild and versatile synthesis of thioamides. *Synlett* **2009**, 2009, 2338-2340.
48. Deivaraj, T. C.; Park, J.-H.; Afzaal, M.; Vittal, J. J., Novel bimetallic thiocarboxylate compounds as single-source precursors to binary and ternary metal sulfide materials. *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 2383-2391.
49. Bondi, A., van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68, 441-451.
50. Ford, P. C.; Cariati, E.; Bourassa, J., Photoluminescence properties of multinuclear copper(I) compounds. *Chemical Reviews* **1999**, 99, 3625-3648.
51. Takada, K.; Sakamoto, R.; Yi, S.-T.; Katagiri, S.; Kambe, T.; Nishihara, H., An electrochromic bis(terpyridine)metal complex nanosheet. *Journal of the American Chemical Society* **2015**.
52. Kambe, T.; Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Takada, K.; Miyachi, M.; Ryu, J.-H.; Sasaki, S.; Kim, J.; Nakazato, K.; Takata, M.; Nishihara, H., π -Conjugated nickel bis(dithiolene) complex nanosheet. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 2462-2465.
53. Motoyama, S.; Makiura, R.; Sakata, O.; Kitagawa, H., Highly crystalline nanofilm by layering of porphyrin metal-organic framework sheets. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 5640-5643.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES GENERALES

1. Gracias a la versatilidad en los modos de coordinación mostrada por los átomos de azufre, el empleo de ligandos organoazufrados en combinación con diferentes sales de Cu(I/II) y Ag(I) ha permitido la obtención de nuevas estructuras métalo-orgánicas, con distinta dimensionalidad, encontrando desde complejos moleculares, a polímeros de coordinación mono-, bi- y tridimensionales. En particular, la utilización de haluros metálicos como precursores, ha resultado ventajosa en la síntesis de algunas de estas estructuras, debido a la gran versatilidad coordinativa exhibida por los halogenuros.

2. Debido a la riqueza en cuanto a la reactividad de los ligandos organoazufrados, así como la presencia de Cu(I/II) y el uso de diferentes condiciones de síntesis, se han encontrado transformaciones *in situ* de los ligandos utilizados como precursores, lo que ha dado lugar a la obtención de nuevos compuestos orgánicos y de coordinación.

3. La presencia de otros grupos funcionales en los ligandos, tales como COOH, OH, NH₂, hace que estos puedan modular la arquitectura de los sólidos obtenidos, a través de interacciones supramoleculares.

4. Se ha demostrado que en la síntesis de polímeros de coordinación, el control sobre la estequiometría de la reacción puede resultar determinante, habiendo encontrado sistemas en los que la formación de una u otra especie depende directamente de las proporciones relativas de los reactivos empleados.

5. El empleo de diferentes disolventes ha jugado un papel clave en los procesos de síntesis, pudiendo intervenir directamente en transformaciones químicas, actuar como ligando, o incorporándose a la estructura de los productos finales.

6. Los estudios en disolución llevados a cabo para algunos de estos sistemas, han permitido identificar equilibrios reversibles de disociación en disolución, donde el uso de solventes coordinantes, acetonitrilo con Cu(I) y piridina con Ag(I), resulta necesario. Esta capacidad para disociarse en disolución ha sido explotada para la fabricación de nanomateriales, habiendo sido particularmente fructuosa en la obtención de películas de espesor nanométrico del compuesto **13** en la interfase aire-agua.

7. Se han estudiado las propiedades luminiscentes de estos sistemas, observando un comportamiento muy variado. En general, los espectros de emisión a temperatura ambiente de estos sólidos presentan máximos de emisión de alta energía (región azul)

debido a transiciones centradas en el ligando, siendo estas emisiones de baja intensidad. En algunos sistemas se observa además emisión de más alta energía, 500-800 nm, de mayor intensidad, siendo detectable a simple vista. En el caso de los polímeros $[\text{Cu}_3\text{X}(\text{HT})_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **6**; Br , **7**; I , **8**), se ha observado que estos presentan termocromismo luminiscente, siendo mucho más relevante en el caso del polímero **8**.

8. Las propiedades eléctricas de los polímeros de coordinación han sido investigadas encontrando mayoritariamente compuestos semiconductores, con valores de conductividad comprendidos entre 10^{-3} y 10^{-9} S/cm.

9. Se ha investigado el efecto sobre las propiedades eléctricas, del confinamiento en dos dimensiones de dos polímeros de coordinación, **13** y **14**. En el caso del compuesto **13**, se ha comprobado un notable incremento de la conductividad eléctrica (2 vs $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm), cuando se miden películas de espesor nanométrico, en comparación con las mediadas realizadas sobre cristales. Por otra parte, las láminas delgadas de **24**, muestran una conductividad despreciable, mientras que los cristales del compuesto presentan una conductividad mayor ($1 \cdot 10^{-7}$ S/cm). El comportamiento mostrado por estos compuestos constituye un claro ejemplo de como el confinamiento de los materiales, puede tener una gran influencia en las propiedades de los mismos.

APÉNDICES

A. ÍNDICE DE COMPUESTOS

Capítulo 3

- $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$
- $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$
- $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**)
- $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-DTBA})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**)
- $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**)
- $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**)
- $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$ (**5**)
- $[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{HT})_2]_n$ (**6**)
- $[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{HT})_2]_n$ (**7**)
- $[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$ (**8**)

Capítulo 4

- $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$
- $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**)
- $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**)
- $[\text{AgCl}(\text{TAA})]_n$ (**11**)
- $[\text{AgBr}(\text{TAA})]_n$ (**12**)
- $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (**13**)
- $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$ (**14**)
- $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (**15**)
- $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (**16**)
- $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ (**17**)
- $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ (**18**)

- $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ (**19**)
- $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (**20**)
- $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (**21**)
- $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot(\text{MeCN})_2\}_n$ (**22**)
- $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{MeCN}\}_n$ (**22b**)

Capítulo 5

- $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**)
- $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**)
- $[\text{Ag}(\text{TA})]_n$ (**25**)

B. MÉTODOS Y TÉCNICAS

MÉTODOS DE SÍNTESIS

Síntesis solvothermal

Las reacciones por vía solvothermal convencional se han realizado en una estufa P-Selecta que permite la programación de rampas de calentamiento-enfriamiento con una velocidad controlada. Se ha empleado como reactor una bomba de digestión ácida Parr, compuesta por un recipiente de teflón de 25 mL de volumen, que se introduce en una carcasa de acero y se cierra herméticamente.

Síntesis solvothermal asistida por microondas

El horno de microondas utilizado para la síntesis ha sido un sistema Ethos Synth Lab Station, Milestone Inc. equipado con un rotor PRO-16 (Milestone Inc.). El multimodo del microondas tiene un magnetón (2 \ 800 W, 2.45 GHz) con un máximo de potencia de 1000W. Durante los experimentos, el tiempo, la temperatura y la potencia fueron controlados con el paquete de software “easyWAVE”. Un avanzado sensor de temperatura de fibra óptica (ATC-FO, Milestone Inc.) permitió la monitorización directa de la temperatura interna del medio de reacción. La fibra óptica de la sonda se insertó en una vaina en el reactor de referencia. Esta vaina permite el intercambio óptimo de temperatura evitando el contacto físico de la sonda con el medio de reacción en el interior del reactor.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Análisis Elemental

Los análisis elementales han sido llevados a cabo en el servicio de microanálisis de la Universidad Autónoma de Madrid en un Perkin-Elmer 240B microanalyser.

Espectroscopía de Infrarrojo

Se han realizado los espectros de infrarrojo de todos los compuestos en pastilla de KBr (en una concentración aproximada de un mg de compuesto en 100 mg de KBr), utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1650.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de ^1H RMN se han realizado con un aparato Bruker AMX-300 en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid. En todos los espectros se ha empleado como referencia interna trimetilsilano (TMS).

Espectroscopía de UV-visible

Los espectros UV-visible se realizaron en un espectrofotómetro HewlettPackard (Agilent) 8452 empleando cubetas de cuarzo enfriadas hasta la temperatura deseada con nitrógeno líquido en un criostato Unisoku.

Espectrometría de Masas

Los espectros de masas ESI-MS se han realizado en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid en un espectrómetro con un analizador QTOF (QSTAR pulsar).

Termogravimetría

La termogravimetría se llevó a cabo en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid en una termobalanza TGA Q-500.

Calorimetría diferencial de barrido

Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid en un calorímetro diferencial de barrido DSC Q100.

TXRF

Los experimentos de Fluorescencia de rayos X por reflexión total se realizaron en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid en un Espectrómetro S2 PicoFox (Bruker).

Difracción de RX en polvo

Los espectros de difracción de rayos X de policristal se han medido en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid en un equipo X'Pert PRO, configuración theta/2theta de Panalytical, con detector rápido

X'Celerator y monocromador 1° para Kalfa1. Condiciones de barrido theta/2theta, de 3-60 grados, con un incremento angular de 0.0167 y un tiempo por incremento de 100 s.

Difracción de RX de incidencia rasante

Los espectros de difracción de rayos X de policristal se han medido en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid en un equipo X'Pert PRO, con geometría theta/theta de Panalytical, con un conjunto de óptica y detección de haz difractado para haz paralelo, con dos colimadores y plataforma portamuestras multipropósito, MPSS. con monocromador secundario de cristal plano y detector de Xenon. Condiciones de barrido theta/theta, de 3-60 grados, ángulo de incidencia 0.5° , con un incremento angular de 0.02, un tiempo por incremento de 100 s.

Difracción de RX de monocristal

Las medidas se han llevado a cabo en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid, empleando un difractómetro Bruker Kappa Apex II con una radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito. Se ha empleado corrección de absorción (SADABS), habiéndose utilizado una matriz completa de mínimos cuadrados sobre F^2 como método de refinamiento (SHELXL-97¹).

Medidas de la Conductividad Macroscópica

Método de dos contactos a temperatura ambiente:

Las medidas se realizaron en el departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid. La muestra (monocristal o pastilla prensada) se conecta a un sistema propio a través de dos puntas de wolframio, se aplica una rampa de voltaje entre +10 V y -10 V sobre dichas puntas y simultáneamente, se registra la corriente eléctrica que atraviesa la muestra como consecuencia de la diferencia de potencial. Con estas medidas se ha calculado, a partir de la ley de Ohm ($V = I \cdot R$), la resistencia de la muestra. Teniendo en cuenta los parámetros geométricos de la pastilla o cristal utilizado, se determina la resistividad. La conductividad (inverso de la resistividad) se da en unidades de $S \cdot cm^{-1}$. Este procedimiento se repite en varios cristales o pastillas de un mismo compuesto, buscando un comportamiento homogéneo.

¹ Sheldrick, G. M., *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement; Universität Göttingen. 1997.*

La conexión entre los hilos metálicos y la muestra se consigue utilizando una emulsión de grafito en 2-propanol.

Método de dos/cuatro contactos a temperatura variable:

Estas medidas se realizaron haciendo uso de un equipo Quantum Design PPMS-9 del Instituto de Ciencias Moleculares (Valencia). Las medidas se realizaron a temperatura variable (2 a 400 K) con corrientes entre 10 y 100 nA. Las tasas de enfriamiento y calentamiento son de 0.5 K/min. En este sistema se puede medir utilizando el método de dos y cuatro contactos; sin embargo, si la muestra lo permite es mejor utilizar este último. Este método implica la conexión de cuatro contactos paralelos (cuatro hilos de Pt con diámetros de 25 μ m) a la muestra. Los dos más externos se usan para aplicar la corriente (I) y los dos más internos, para medir el voltaje que pasa a través de la muestra (V). La conexión entre los hilos metálicos y la muestra se consigue utilizando una emulsión de grafito en 2-propanol.

Luminiscencia a temperatura ambiente

Los espectros de luminiscencia se realizaron en el departamento de Materiales Fotónicos del Instituto de Ciencias de Materiales (CSIC) de Madrid en muestras en estado sólido a temperatura ambiente (300 K) en un espectrofotómetro 48000s (T-Optics) de SLM-Aminco. La cara frontal de la muestra fue usada para la recolección de datos y orientada a 60° para minimizar la dispersión de la luz del haz de excitación en el tubo fotomultiplicador de refrigeración R-928. Se utilizaron los filtros apropiados para eliminar la dispersión Rayleigh y Raman de la emisión. Los espectros de excitación y emisión fueron corregidos por la longitud de onda de excitación de 450 W de arco de Xenón, pero no para la dependencia de longitud de onda en el sistema de detección. Las propiedades espectroscópicas se midieron por reflexión (modo frontal) en muestras de polvo finamente machacadas y colocadas en celdas de cuarzo de 1 mm de espesor. No se trató de eliminar el oxígeno molecular absorbido de los materiales. Las muestras de referencia (Rhodamina B) que no contienen ningún dopante fluorescente, se utilizan para verificar la línea base y las propiedades ópticas de las muestras.

Luminiscencia a temperatura variable

Los espectros de luminiscencia se realizaron en el departamento de Materiales Fotónicos del Instituto de Ciencias de Materiales (CSIC) de Madrid en muestras en estado sólido a temperatura variable (300-5K) empleando un láser pulsado de nitrógeno (337 nm) con una frecuencia de repetición de 22 Hz. Para las medidas a baja

temperatura (5-6 K) se empleó un criostato de ciclo cerrado de He. El espectro de emisión se dispersó con un monocromador Jobin Yvon de 22 cm de focal y una red de 1200 líneas por mm. La detección se realizó con un fotomultiplicador Hamamatsu R928 enfriado con un peltier. Las ventanas del monocromador se mantuvieron en 0.25/0.25 y todas las medidas incorporan un filtro de corte pasa-bajo en 350 nm a fin de eliminar luz residual del láser.

Microscopia de fuerzas atómicas (AFM)

Las imágenes de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) fueron adquiridas en modo dinámico empleando un equipo Nanotec Electronica, a temperatura ambiente y atmósfera abierta, utilizando *cantilevers* Olympus con una fuerza nominal constante de 0.75 N/m. Las imágenes fueron procesadas mediante el uso de WSxM.

Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

El estudio por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) fue llevado a cabo en el laboratorio de microscopía FE-SEM del Instituto de Ciencias de Materiales (CSIC) de Madrid empleando un equipo FEI Nova NanoSEM 230 que permite trabajar en condiciones de alto y bajo vacío a potencial variable, pudiendo usar diferentes detectores.

Cálculos DFT

Con el objetivo de racionalizar desde un punto de vista teórico los resultados de conductividad eléctrica obtenidos para los diferentes compuestos se han llevado a cabo una serie de cálculos de primeros-principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) implementada en el paquete de simulación Quantum Espresso². En estas simulaciones teóricas se han tomado como geometrías de partida para los distintos cálculos las estructuras obtenidas mediante la caracterización estructural de rayos-X, bajo la premisa de emplear la geometría real de los materiales en su fase

² Paolo, G.; Stefano, B.; Nicola, B.; Matteo, C.; Roberto, C.; Carlo, C.; Davide, C.; Guido, L. C.; Matteo, C.; Ismaila, D.; Andrea Dal, C.; Stefano de, G.; Stefano, F.; Guido, F.; Ralph, G.; Uwe, G.; Christos, G.; Anton, K.; Michele, L.; Layla, M.-S.; Nicola, M.; Francesco, M.; Riccardo, M.; Stefano, P.; Alfredo, P.; Lorenzo, P.; Carlo, S.; Sandro, S.; Gabriele, S.; Ari, P. S.; Alexander, S.; Paolo, U.; Renata, M. W., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21*, 395502.

cristalina, para los que los experimentos de conductividad fueron llevados a cabo. No obstante, esta estrategia ha demostrado proporcionar resultados muy realistas, dado que, una vez concluidos los cálculos de los estados fundamentales de los distintos compuestos, éstos revelaban fuerzas netas residuales actuando en cada átomo no superiores a 0.1 eV/\AA , valor más que suficiente para garantizar resultados perfectamente convergidos y fiables desde el punto de vista del formalismo DFT. Esta extraordinaria transferibilidad entre las geometrías obtenidas mediante experimentos de difracción de rayos-X y la implementación DFT para este tipo de polímeros de coordinación bidimensionales ya ha proporcionado excelentes resultados para muchos otros compuestos similares.

Como ya se ha mencionado, los cálculos DFT han sido llevados a cabo mediante el código de simulación de ondas planas Quantum Espresso. En esta implementación computacional las ecuaciones Kohn-Sham son resueltas utilizando una geometría periódica de supercelda. La interacción ion-electrón para cada una de las especies químicas involucradas en los cálculos ha sido modelada mediante el uso de pseudopotenciales ultra-soft de Vanderbilt³, y los efectos de intercambio y correlación (XC) se han tenido en cuenta mediante la aproximación de gradientes generalizados (GGA) de Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE)⁴. Las funciones de onda monoelectrónicas se han expandido en una base de ondas planas con cut-offs de 400 y 500 eV para la energía cinética y la densidad electrónica, respectivamente, valores que han sido ajustados para proporcionar una precisión suficiente en la energía total de cada sistema. Las zonas de Brillouin de los distintos compuestos cristalinos han sido discretizadas usando un mallado tipo Monkhorst-Pack en el espacio recíproco⁵, de tal forma que $\Delta k \leq 0.01 \text{ \AA}^{-1}$.

³ Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B* **1990**, 41, 7892-7895.

⁴ Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865-3868.

⁵ Chadi, D. J.; Cohen, M. L., Special Points in the Brillouin Zone. *Physical Review B* **1973**, 8, 5747-5753.

C. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

En este apartado se recogen los procedimientos de síntesis y cristalización empleados para cada compuesto, describiendo únicamente las condiciones optimizadas en cada caso. Así mismo, se presentan los resultados de ^1H -RMN, análisis elemental y FT-IR de los productos obtenidos bajo esas condiciones. Los reactivos y los disolventes utilizados se han adquirido directamente de proveedores comerciales (tabla C.1) y se han empleado sin purificación previa. Los ligandos ácido 4,4'-ditiobisbenzoico (4,4'-DTBA) y ditiotereftalamida (DTTA) han sido sintetizados debido a su escasa disponibilidad comercial.

Nombre	Fórmula	Proveedor comercial	Pureza (%)	Masa molecular (g/mol)	CAS	R	S
Tetrafluoroborato de Cu(II) hidratado	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	-	237.16	207121-39-9	20-21-22-34	26-36-37-39-45
Cloruro de Cu(II) dihidratado	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	BDH Prolabo	98.6	170.48	10125-13-0	21-22-38-41-50	-
Cloruro de Cu(I)	CuCl	Acros	99	99.00	7758-89-6	50-53-38-41-22	-
Bromuro de Cu(I)	CuBr	Aldrich	98	143.45	7787-70-4	36-37-38	-
Ioduro de Cu(I)	CuI	Fluka	98	190.45	7681-65-4	22-36-37-38-50-53	-
Nitrato de plata	AgNO_3	Panreac	99.8	169.87	7761-88-8	-	-
Cloruro potásico	KCl	Scharlau	99	74.55	7447-40-7	-	-
Bromuro potásico	KBr	Scharlau	99.5	119.00	7758-02-3	-	-
Tiofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	Aldrich	97	110.18	108-98-5	-	-
4-mercaptofenol	$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{OH}$	Acros	99	126.18	637-89-8	36-37-38	26-36-37
Ácido 4-mercaptobenzoico	$\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	Acros	90	154.19	1074-36-8	36-37-38	-
Tioacetamida	CH_3CSNH_2	Acros	99	75.13	62-55-5	45-22-36-38-52-53	53-45-61
Ácido tiobenzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$	Acros	90	138.19	98-91-9	36-37-38	-
Ácido tioacético	CH_3COSH	Acros	98	76.12	507-09-5	11-22-34-41-43	-
4,4'-bipiridina	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	Acros	98	156.18	553-26-4	25-36-37-38	-
Pirazina	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	Acros	99	80.09	290-37-9	11-36-37-38	16-26-36
1,4-dicianobenceno	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2$	Aldrich	98	128.13	623-26-7	36-37-38	-
Sulfuro amónico al 20% en agua	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Aldrich	-	68.14	12135-76-1	10-31-34-50	26-36-37-39-45-61

Tabla C.1. Reactivos empleados.

Síntesis de ácido 4,4'-ditiobisbenzoico (4,4'-DTBA)

Sobre una suspensión de ácido 4-mercaptobenzoico (0.171 g, 1.00 mmol) en 5 mL de agua destilada se añadieron 200 µl de Et₃N (1.43 mmol) (pH=9.9). La mezcla se hizo reaccionar en un reactor de teflón a 120 °C durante 72 horas, dejando enfriar el reactor a temperatura ambiente. La disolución amarilla obtenida (pH=11.4) fue tratada con ácido clorhídrico diluido hasta pH ácido (pH=0.3), obteniendo un precipitado blanco, que se lavó con agua destilada, acetona y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.057 g, 37%. ¹H-RMN (300 MHz, CD₆SO): δ= 7.93 (4H, d, J= 8.3 Hz), δ= 7.64 (4H, d, J= 8.3 Hz) ppm.

Síntesis de ditiotereftalamida (DTTA)

La síntesis de la ditiotereftalamida fue llevada a cabo a partir de 1,4-dicianobenceno y sulfuro amónico, siguiendo un procedimiento similar al descrito¹. Se añadió sulfuro amónico al 20% en agua (8.0 mL, 24.0 mmol) a una disolución de 1,4-dicianobenceno (0.523 g, 4.00 mmol) en 7 mL de DMF y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. La suspensión obtenida se vertió sobre 200 mL de agua destilada, obteniendo un sólido amarillo que se separó por filtración, se lavó con agua, acetona y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.656 g, 83%. ¹H-RMN (300 MHz, CD₆SO): δ= 7.87 (4H, m), δ= 9.59 (2H, s), δ= 9.97 (2H, s) ppm. Análisis elemental (%) calculado para C₈H₈N₂S₂: C, 48.95; H, 4.11; N, 14.27; S, 32.67. Experimental: C, 49.30; H, 4.22; N, 14.34; S, 31.23.

Síntesis de [Cu(TP)]_n

Se llevó a cabo la reacción solvothermal asistida por microondas entre Cu(BF₄)₂·H₂O (0.383 g, 1.50 mmol) y tiofenol (0.341 g, 3.00 mmol) en 12 mL de etanol. La mezcla se hizo reaccionar a 120°C en un reactor de teflón durante una hora. Tras dejar enfriar a temperatura ambiente, el sólido amarillo obtenido se separó por filtración y se lavó con etanol y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.161 g, 62% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para C₆H₅CuS: C, 41.72; H, 2.92; S, 18.57. Experimental: C, 41.45; H, 2.99; S, 18.38.

Síntesis de [Cu(HT)]_n

Sobre una disolución de 4-mercaptofenol (0.127 g, 1.00 mmol) en 20 mL de etanol, se añadió otra de Cu(BF₄)₂·H₂O (0.128 g, 0.50 mmol) en 20 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 24 horas pasando una corriente de argón. El precipitado amarillo formado se filtró, se lavó con etanol y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.053 g, 56% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para C₆H₅CuOS: C, 38.19; H, 2.67; S, 16.99. Experimental: C, 38.03; H, 2.64; S, 17.00.

¹ Dixon, S.; Whitby, R. J., Efficient synthesis of thioamide terminated molecular wires. *Tetrahedron Letters* **2006**, 47, 8147-8150.

Síntesis de [Cu(CT)]_n (1)

Se introdujeron Cu(BF₄)₂·H₂O (0.128 g, 0.50 mmol) y ácido 4-mercaptobenzoico (0.171 g, 1.00 mmol) en 20 mL de acetona y la mezcla se hizo reaccionar a 120°C en un reactor de teflón durante 20 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, obteniendo un sólido cristalino amarillo pálido que se filtró y se lavó con DMF y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.085 g, 78% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para C₇H₅CuO₂S: C, 38.79; H, 2.33; S, 14.80. Experimental: C, 38.95; H, 2.46; S, 14.48.

Se obtuvieron monocristales de los compuestos **1** al llevar a cabo la reacción en DMF, empleando las mismas cantidades de reactivos, prolongando el tiempo de reacción a 48 horas, con una velocidad de enfriamiento de 5 °C/h.

Síntesis de {[Cu(4,4'-DTB)(DMF)]·H₂O}_n (2)

Sobre una disolución de ácido 4,4'-ditiobisbenzoico (0.123 g, 0.40 mmol) en 4 mL de DMF, se añadió otra de Cu(BF₄)₂·H₂O (0.051 g, 0.20 mmol) en 4 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantuvo a 120°C durante 4 horas con agitación. El precipitado azul formado se filtró, se lavó con DMF y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.046 g, 50% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para C₁₇H₁₇CuNO₆S₂: C, 44.48; H, 3.73; N, 3.05; S, 13.97. Experimental: C, 45.79; H, 3.75; N, 3.85; S, 13.38.

Los monocristales del compuesto **2** se obtuvieron como subproducto de la reacción llevada a cabo en la síntesis de monocristales del compuesto **1**.

Síntesis de [Cu(MCT)]_n (3) y bis-*p*-metoxycarbonil-fenil disulfuro

Se introdujeron Cu(BF₄)₂·H₂O (0.128 g, 0.50 mmol) y ácido 4-mercaptobenzoico (0.171 g, 1.00 mmol) en 20 mL de metanol y la mezcla se hizo reaccionar a 120°C en un autoclave de teflón durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente, obteniendo un sólido amarillo (**3**) que se filtró y se lavó con metanol caliente, DMF, metanol y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.085 g, 74% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para C₈H₇CuO₂S: C, 41.64; H, 3.06; S, 13.89. Experimental: C, 41.67; H, 3.16; S, 13.78.

La mezcla de reacción filtrada junto con el lavado en MeOH caliente (50 mL) se llevó a sequedad, a presión reducida, obteniendo un sólido blanco cristalino, que fue lavado con 6 mL de éter etílico y secado a vacío. Rendimiento: 0.101 g, 60% (basado en ácido 4-mercaptobenzoico). ¹H-RMN (300 MHz, CD₃OD): δ= 7.97 (4H, m), δ= 7.64 (4H, s), δ= 3.90 (6H, s) ppm.

La recristalización del sólido obtenido en éter etílico permitió obtener monocristales de bis-*p*-metoxycarbonil-fenil disulfuro aptos para su estudio por difracción de rayos X.

La síntesis solvothermal a partir de Cu(BF₄)₂·H₂O (0.026 g, 0.10 mmol) y bis-*p*-metoxycarbonil-fenil disulfuro (0.034 g, 0.10 mmol) en 4 mL de DMF a 140°C durante 20 horas, con una velocidad de enfriamiento de 4°C/h hasta alcanzar la temperatura ambiente, permitió la obtención de monocristales del polímero **3**, válidos para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X.

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (4)

La síntesis del compuesto **4** se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la obtención del compuesto **3**, utilizando etanol como disolvente. Rendimiento: 0.083 g, 72% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_9\text{H}_9\text{CuO}_2\text{S}$: C, 44.16; H, 3.70; S, 13.10. Experimental: C, 43.63; H, 3.68; S, 13.09.

Síntesis de $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$ (5)

A una suspensión de $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ (0.070 g, 0.40 mmol) en 2 mL de acetonitrilo se añadió una disolución de CuI (0.320 g, 1.65 mmol) en 12 mL de acetonitrilo. Tras agitar la mezcla durante una noche a temperatura ambiente, el precipitado gris formado se separó por filtración, se lavó con una disolución de CuI (0.175 g, 0.90 mmol) en 8 mL de acetonitrilo y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.063 g, 80% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cu}_6\text{I}_3\text{N}_2\text{S}_3$: C, 22.55; H, 1.81; N, 2.39; S, 8.21. Experimental: C, 22.58; H, 1.92; N, 2.31; S, 8.15.

La adición de 2 mL de disolución saturada de CuI en acetonitrilo sobre una suspensión de $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ (0.005 g, 0.03 mmol) en 1 mL del mismo disolvente generó, tras dos días en reposo, monocristales de **5** aptos para su estudio por difracción de rayos X.

Síntesis de $[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{HT})_2]_n$ (6)

Se introdujeron en un reactor de teflón CuCl (0.150 g, 1.50 mmol) en 5 mL de acetonitrilo y 4-mercaptofenol (0.127 g, 1.00 mmol) en 10 mL de etanol y la mezcla se mantuvo a 120°C durante 20 horas. Transcurrido este tiempo, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente, obteniendo un sólido cristalino amarillo que se filtró y se lavó con acetonitrilo caliente y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.096 g, 40% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClCu}_3\text{O}_2\text{S}_2$: C, 30.25; H, 2.12; S, 13.46. Experimental: C, 30.17; H, 2.25; S, 13.24.

Síntesis de $[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{HT})_2]_n$ (7)

La síntesis del compuesto **7** se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la obtención del compuesto **6**, empleando CuBr (0.220 g, 1.50 mmol) y 4-mercaptofenol (0.127 g, 1.00 mmol). Rendimiento: 0.111 g, 43% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrCu}_3\text{O}_2\text{S}_2$: C, 27.67; H, 1.94; S, 12.31. Experimental: C, 27.21; H, 2.12; S, 12.19.

Síntesis de $[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$ (8)

La síntesis del compuesto **8** se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento utilizado en la obtención del compuesto **6**, empleando CuI (0.291 g, 1.50 mmol) y 4-mercaptofenol (0.127 g, 1.00 mmol). Rendimiento: 0.087 g, 31% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ICu}_3\text{O}_2\text{S}_2$: C, 25.38; H, 1.77; S, 11.29. Experimental: C, 24.82; H, 1.89; S, 10.77.

Para la obtención de monocristales de **8** válidos para su estudio por difracción por rayos x se llevó a cabo la reacción empleando un exceso de CuI (0.240 g, 1.25 mmol) en 5 mL de acetonitrilo y 4-mercaptofenol (0.065 g, 0.50 mmol) en 10 mL de etanol y la mezcla se mantuvo a 120°C durante 48 horas, dejando que alcanzase la temperatura ambiente a una velocidad de 5 °C/h.

Síntesis de $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$

El compuesto $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$ se obtuvo siguiendo el procedimiento previamente descrito². El sólido obtenido fue caracterizado mediante FT-IR, análisis elemental y difracción de rayos X en polvo. Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClCuNS}$: C, 13.79; H, 2.89; N, 8.04; S, 18.41. Experimental: C, 13.83; H, 2.94; N, 7.99; S, 18.46.

Síntesis de $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**)

Se añadió tioacetamida (0.120 g, 1.59 mmol) sobre una disolución de CuBr (0.220 g, 1.50 mmol) en 10 mL acetonitrilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y el disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido amarillo pálido obtenido se lavó con etanol, acetonitrilo y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.256 g, 77% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrCuNS}$: C, 10.99; H, 2.31; N, 6.41; S, 14.67. Experimental: C, 10.61; H, 2.39; N, 6.27; S, 14.59.

Se obtuvieron cristales de **9** adecuados para su análisis por difracción de rayos X por recristalización en acetonitrilo.

Síntesis de $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**)

El compuesto **10** se obtuvo siguiendo el mismo procedimiento que para **9** empleando CuI (0.291 g, 1.50 mmol) y tioacetamida (0.120 g, 1.59 mmol). Rendimiento: 0.141 g, 36% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_2\text{H}_5\text{ICuNS}$: C, 9.04; H, 1.90; N, 5.27; S, 12.07. Experimental: C, 8.78; H, 2.00; N, 5.27; S, 12.03.

La recristalización en acetonitrilo de **10** permitió obtener cristales aptos para su análisis por difracción de rayos X.

Síntesis de $[\text{AgCl}(\text{TAA})]_n$ (**11**)

A una disolución de tioacetamida (0.089 g, 1.18 mmol) y KCl (0.083 g, 1.11 mmol) en 10 mL de una mezcla acetonitrilo:agua (4:1), se añadió gota a gota una disolución de AgNO_3 (0.162 g, 0.95 mmol) en 5 mL de acetonitrilo manteniendo la mezcla protegida de la luz. Tras 30 minutos de agitación a temperatura ambiente, la suspensión se filtró y el sólido gris obtenido se lavó con agua, acetonitrilo y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.120 g, 58% (basado en Ag). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClAgNS}$: C, 11.00; H, 2.31; N, 6.41; S, 14.68. Experimental: C, 10.45; H, 2.33; N, 6.39; S, 14.67.

La difusión de vapor de éter sobre una disolución de **11** en piridina permitió obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

² Iyengar, R. R.; Sathyanarayana, D. N.; Patel, C. C., Thioacetamide complexes of nickel(II) and copper(I) chlorides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1972**, *34*, 1088-1091.

Síntesis de $[\text{AgBr}(\text{TAA})]_n$ (**12**)

El compuesto **12** fue obtenido siguiendo un procedimiento análogo al empleado en la síntesis de **11** partiendo de tioacetamida (0.090 g 1.18 mmol), AgNO_3 (0.160 g 0.94 mmol) y KBr (0.139 g, 1.09 mmol). Rendimiento: 0.122 g, 49% (basado en Ag). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrAgNS}$: C, 9.14; H, 1.92; N, 5.33; S, 12.20. Experimental: C, 8.73; H, 1.96; N, 5.32; S, 11.67.

Al poner en contacto una disolución del polímero **12** en piridina con vapor de éter etílico, se obtuvieron cristales que permitieron resolver su estructura mediante difracción de RX de monocristal.

Síntesis de $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (**13**)

Se añadió gota a gota una disolución de CuI (0.097 g, 0.50 mmol) y tioacetamida (0.019 g, 0.25 mmol) en 5 mL de acetonitrilo, $[\text{CuI}] = 0.1 \text{ M}$, sobre 100 mL de agua destilada a temperatura ambiente. La suspensión formada se filtró obteniendo un sólido amarillo que se lavó con agua destilada y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.078 g, 71% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_{2.6}\text{Cu}_{2.6}\text{NS}$: C, 4.21; H, 0.88; N, 2.46; S, 5.62. Experimental: C, 4.73; H, 1.05; N, 2.76; S, 6.94.

La difusión de vapor de éter etílico sobre una disolución de CuI:TAA (2:1) en acetonitrilo ($[\text{CuI}] = 0.3 \text{ M}$) tras una noche permitió la obtención de cristales de los compuestos **13** y **14** aptos para su estudio por difracción de rayos X.

Síntesis de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$ (**14**)

Se añadió una disolución de tioacetamida (0.038 g, 0.50 mmol) en 40 mL de éter etílico gota a gota sobre una disolución de CuI (0.194 g, 1.00 mmol) en 10 mL de acetonitrilo agitando vigorosamente. La mezcla se mantuvo agitando 24 horas a temperatura ambiente. El precipitado amarillo pálido formado se separó por filtración, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.195 g, 86% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_2\text{Cu}_2\text{NS}$: C, 5.27; H, 1.11; N, 3.07; S, 7.03. Experimental: C, 5.26; H, 1.19; N, 3.18; S, 6.95.

Síntesis de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (**15**)

Sobre una disolución de tioacetamida (0.152 g, 2.00 mmol) en 3 mL de acetonitrilo, se añadió una disolución de CuI (0.194 g, 1.00 mmol) en 12 mL de acetonitrilo del mismo disolvente con agitación a temperatura ambiente. La mezcla resultante se concentró a vacío hasta un volumen final de 1 mL, obteniendo un precipitado cristalino blanco. Se añadieron 10 mL de éter etílico y el sólido se separó por filtración, se lavó con éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.310 g, 91% (basado en Cu).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{I}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{S}_4$: C, 14.10; H, 2.96; N, 8.22; S, 18.82. Experimental: C, 13.95; H, 2.88; N, 8.30; S, 18.29.

Síntesis de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (**16**)

Sobre una disolución de tioacetamida (0.114 g, 1.50 mmol) y 4,4'-bipiridina (0.120 g, 0.75 mmol) en 10 mL de acetonitrilo, se añadió una disolución de CuCl (0.150 g, 1.50 mmol) en 5 mL del mismo disolvente. Tras agitar la mezcla unos minutos a temperatura ambiente, el sólido naranja formado se separó por filtración, se lavó con acetonitrilo y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.272 g, 74% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{S}_2$: C, 33.33; H, 3.60; N, 11.11; S, 12.71. Experimental: C, 33.34; H, 3.70; N, 11.21; S, 12.51.

Se obtuvieron cristales de **16** aptos para su estudio por difracción de rayos X, tras la evaporación lenta de una disolución del compuesto en acetonitrilo.

Síntesis de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (**17**)

Se añadió una disolución de CuCl (0.050 g, 0.50 mmol) en 15 mL de acetonitrilo sobre una disolución de tioacetamida (0.152 g, 2.00 mmol) y 4,4'-bipiridina (0.080 g, 0.50 mmol) en 15 mL del mismo disolvente. Tras agitar la mezcla media hora a temperatura ambiente, esta se filtró y la disolución amarilla resultante se concentró a vacío hasta un volumen final de 2 mL. Se añadieron 10 mL de éter etílico y el sólido cristalino naranja formado se separó por filtración, se lavó con éter y se secó a vacío. Rendimiento: 0.091 g, 45% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{S}_4$: C, 41.47; H, 4.47; N, 13.82; S, 15.82. Experimental: C, 41.49; H, 4.47; N, 13.77; S, 15.67.

Síntesis de $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (**18**)

Se añadió una disolución de CuBr (0.073 g, 0.50 mmol) en 6 mL de acetonitrilo sobre una disolución de tioacetamida (0.380 g, 5.00 mmol) y 4,4'-bipiridina (0.080 g, 0.50 mmol) en 2 mL el mismo disolvente con agitación a temperatura ambiente. La mezcla resultante se concentró a vacío hasta un volumen final de 2 mL. Se añadieron 10 mL de éter etílico y el sólido cristalino naranja formado se separó por filtración, se lavó con éter y se secó a vacío. Rendimiento: 0.119 g, 53% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{S}_4$: C, 37.37; H, 4.03; N, 12.45; S, 14.25. Experimental: C, 37.22; H, 4.05; N, 12.45; S, 14.17.

Síntesis de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})] \cdot (4,4'\text{-bpy})$ (**19**)

El mismo procedimiento empleado en la síntesis de **18** permitió aislar el compuesto **19** empleando CuI (0.097 g, 0.50 mmol), tioacetamida (0.380 g, 5.00 mmol) y 4,4'-bipiridina (0.080 g, 0.50 mmol). Rendimiento: 0.155 g, 62% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{S}_4$: C, 33.84; H, 3.65; N, 11.28; S, 12.91. Experimental: C, 33.69; H, 3.66; N, 11.19; S, 12.80.

Síntesis de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (**20**)

Sobre una disolución de tioacetamida (0.038 g, 0.50 mmol) y pirazina (0.405 g, 5.00 mmol) en 2 mL de acetonitrilo, se añadió CuCl (0.050 g, 0.50 mmol) en 3 mL del mismo disolvente. Tras agitar la mezcla unos minutos a temperatura ambiente, el sólido naranja formado se separó por filtración, se lavó con etanol y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.068 g, 65% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{S}_2$: C, 22.43; H, 3.29; N, 13.08; S, 14.97. Experimental: C, 21.93; H, 3.27; N, 13.03; S, 13.31.

Se obtuvieron cristales de **20** adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X, manteniendo durante una semana la mezcla de reacción filtrada en nevera.

Síntesis de $\{[\text{Cu}(\text{DTTA})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (**21**)

Se añadió una disolución de ditiotereftalamida (0.098 g, 0.50 mmol) en 1 mL de DMF sobre una disolución de CuI (0.097 g, 0.50 mmol) en 20 mL de acetonitrilo con agitación. Tras mantener la mezcla agitando una hora a temperatura ambiente, el precipitado naranja obtenido se separó por filtración y se lavó con una mezcla MeCN:DMF (10:1) y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.210 g, 91% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ICuON}_3\text{S}_2$: C, 28.73; H, 3.29; N, 9.14; S, 13.95. Experimental: C, 28.78; H, 3.32; N, 9.29; S, 13.85.

Se obtuvieron cristales de **21** apropiados para su estudio por difracción de rayos X, mediante la difusión, tras 24 h, de una disolución de CuI (0.019 g, 0.10 mmol) en 3 mL de acetonitrilo sobre una disolución de DTTA (0.019 g, 0.10 mmol) en 3 mL de DMF.

Síntesis de $\{[\text{Cu}(\text{DTTA})]\cdot(\text{MeCN})_2\}_n$ (**22**) y $\{[\text{Cu}(\text{DTTA})]\cdot\text{MeCN}\}_n$ (**22b**)

Se preparó una mezcla añadiendo DTTA (0.019 g, 0.10 mmol) y CuI (0.019 g, 0.10 mmol) en 250 mL de acetonitrilo, obteniendo una suspensión naranja. La mezcla se calentó a reflujo durante 30 min. teniendo lugar la completa solubilización del sólido formado. La disolución obtenida se filtró en caliente y se dejó enfriar durante una noche, obteniendo un sólido cristalino naranja que se separó por filtración, se lavó con acetonitrilo y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.028 g, 65% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ICuN}_3\text{S}_2$: C, 28.08; H, 2.59; N, 9.82; S, 14.99. Experimental: C, 28.17; H, 2.67; N, 9.63; S, 14.90.

La recristalización en acetonitrilo caliente del compuesto **22b** dio lugar la obtención de cristales de **22**. Estos se mantuvieron en las aguas madres hasta el momento de realizar el experimento de difracción de rayos X de monocristal a baja temperatura (100 K).

Síntesis de $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**)

Se agregó una disolución de $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.750 g, 4.35 mmol) en 20 mL de etanol sobre una disolución de ácido tiobenzoico (1.400 g, 9.12 mmol) en 20 mL del mismo disolvente. Tras agitar la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente, el precipitado naranja formado se separó por filtración, se lavó con etanol, cloroformo y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.376 g, 43% (basado en Cu). Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_7\text{H}_5\text{CuOS}$: C, 41.89; H, 2.51; S, 15.97. Experimental: C, 41.65; H, 2.66; S, 15.74.

La evaporación lenta bajo atmósfera inerte de una disolución saturada de **23** en acetonitrilo, tras varias semanas, permitió obtener cristales apropiados para su estudio por difracción de rayos X.

Síntesis de [Ag(TB)]_n (24)

Se agregó una disolución de AgNO₃ (0.646 g, 3.80 mmol) en 10 mL de etanol sobre una disolución de ácido tiobenzoico (0.673 g, 4.38 mmol) en 10 mL del mismo disolvente manteniendo la mezcla protegida de la luz. Tras agitar la mezcla durante una hora a temperatura ambiente, el sólido amarillo formado se filtró, se lavó con etanol, cloroformo y éter etílico y se secó a vacío. Rendimiento: 0.807 g, 87% (basado en Ag). Análisis elemental (%) calculado para C₇H₅AgOS: C, 34.31; H, 2.09; S, 13.06. Experimental: C, 34,00; H, 2.17; S, 12.96.

Al poner en contacto una disolución de **24** en piridina con éter, se obtuvieron cristales aptos para difracción de rayos X.

Síntesis de [Ag(TA)]_n (25)

Sobre una disolución de AgNO₃ (0.035 g, 0.20 mmol) en 30 mL de DMF a -18 °C, se añadió ácido tioacético (0.032 g, 0.40 mmol) en 5 mL de DMF. La disolución se mantuvo en congelador dos meses, obteniendo cristales de **25** válidos para su análisis por difracción de rayos X.

D. ESPECTROS DE FT-IR

En el siguiente apartado se recogen los espectros de infrarrojo de los productos obtenidos siguiendo los procedimientos de síntesis recogidos en la sección anterior.

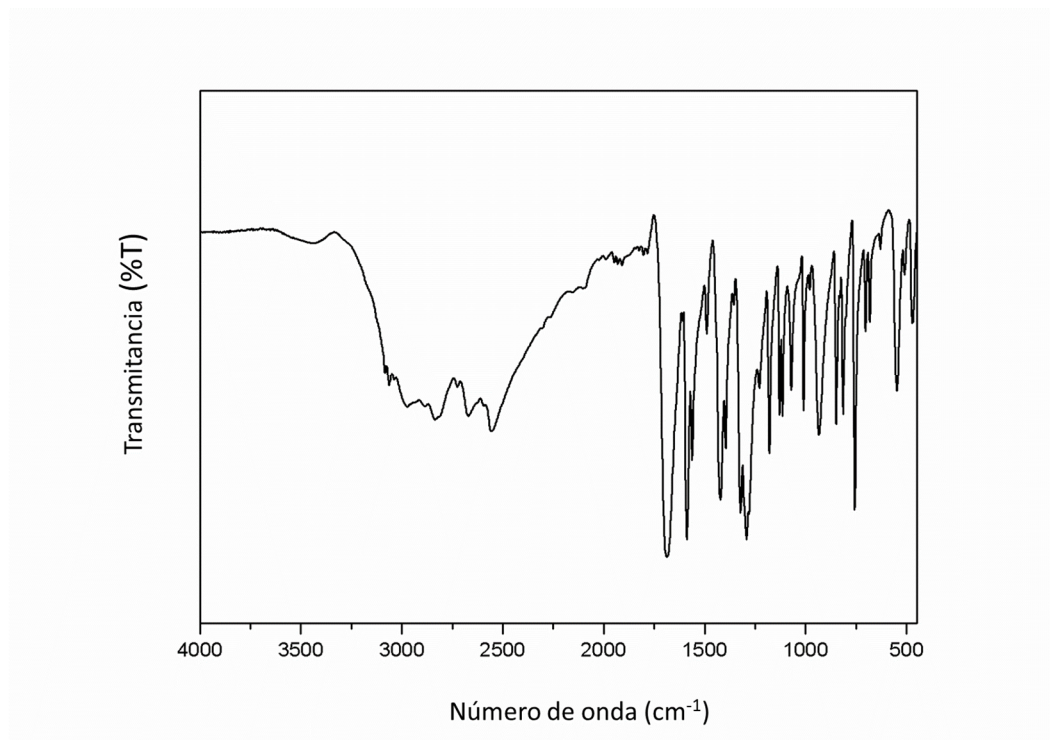


Figura D.1. Espectro infrarrojo del ácido 4,4'-ditiobisbenzoico (4,4'-DTBA) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): Bandas FT-IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 1685 (f), 1590 (f), 1424 (m), 1293 (f), 757(f).

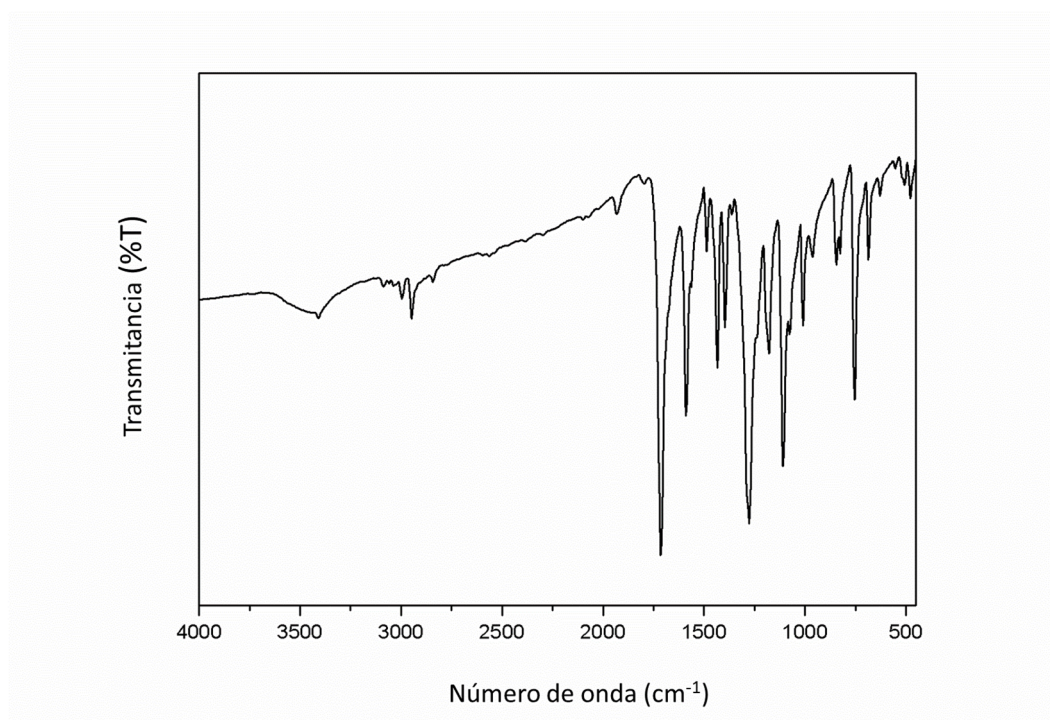


Figura D.2. Espectro infrarrojo del bis-*p*-metoxycarbonil-fenil disulfuro (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 2947 (d), 1716 (f), 1589 (m), 1485 (d), 1435 (m), 1396 (m), 1277 (f), 1180 (m), 1107 (f), 1076 (m), 1010 (m), 964 (d), 845 (d), 825 (d), 756 (m), 687 (d).

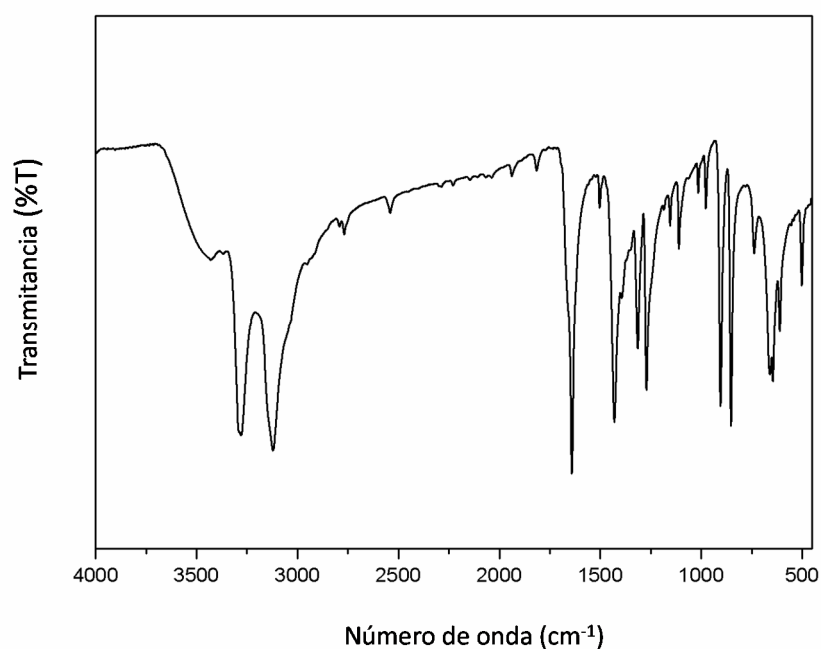


Figura D.3. Espectro infrarrojo de la ditiotereftalamida (DTTA) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3285 (f), 3126 (f), 1640 (f), 1426 (f), 1315 (m), 1269 (f), 1157 (d), 1110 (d), 1016 (d), 975 (d), 905 (f), 853 (f), 645 (m).

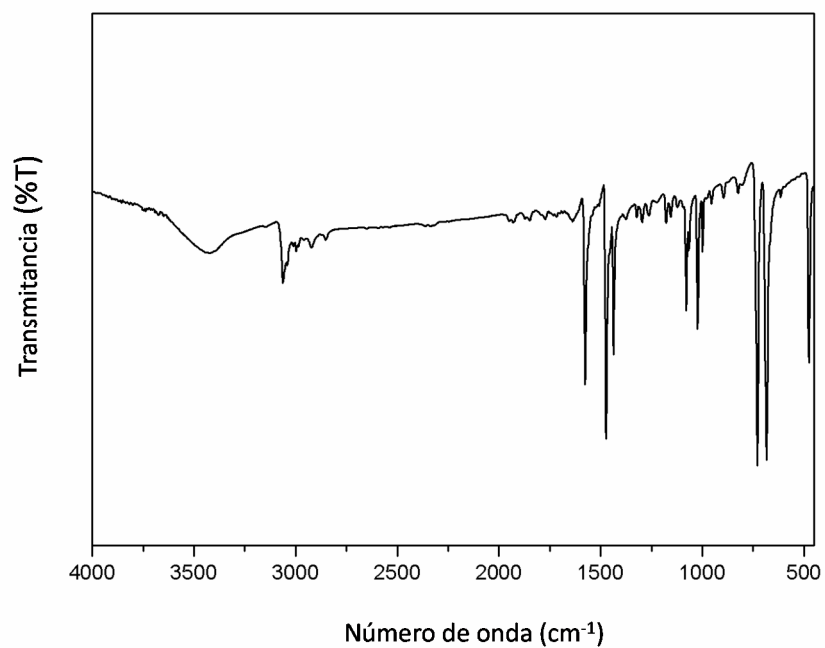


Figura D.4. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3062 (d), 1577 (f), 1473 (f), 1437 (m), 1080 (m), 1024 (m), 729 (f), 685 (f).

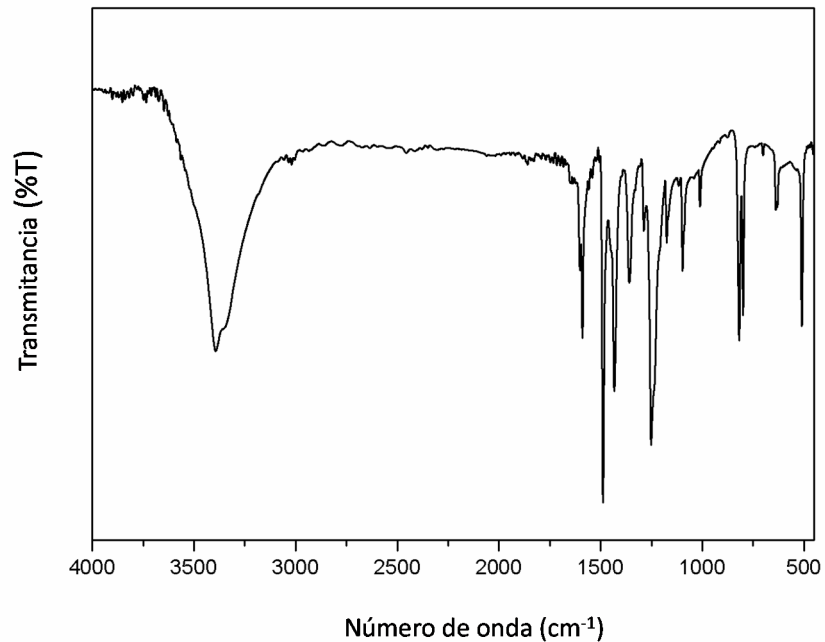


Figura D.5. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3395 (f), 1651 (m), 1591 (m), 1489 (f), 1432 (f), 1360 (m), 1253 (f), 1097 (d), 1012 (d), 820 (m), 802 (m), 638 (d), 511 (m).

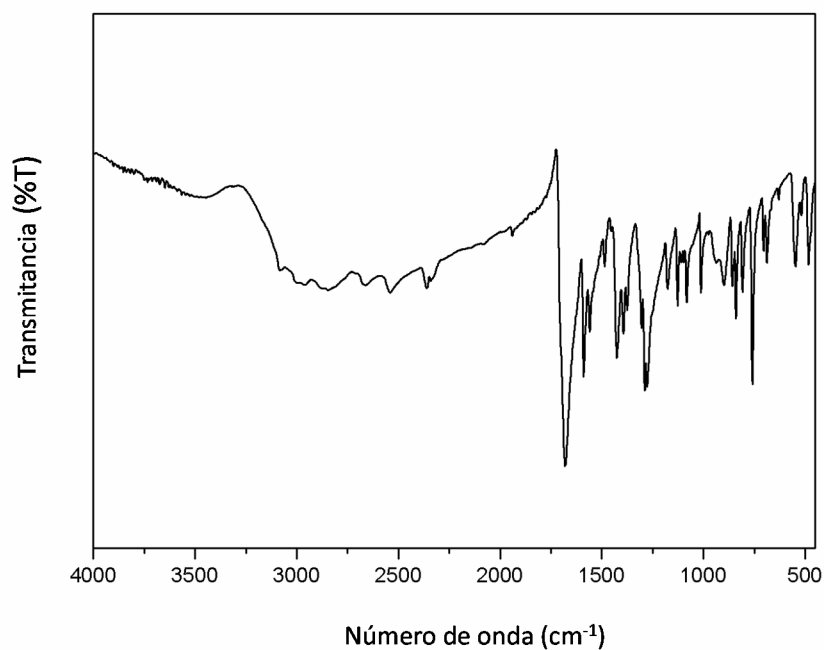


Figura D.6. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (**1**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 2960 (d), 1682 (f), 1589 (m), 1560 (d), 1427 (m), 1394 (m), 1290 (m), 1279 (m), 1128 (d), 1082 (d), 841 (d), 760 (m).

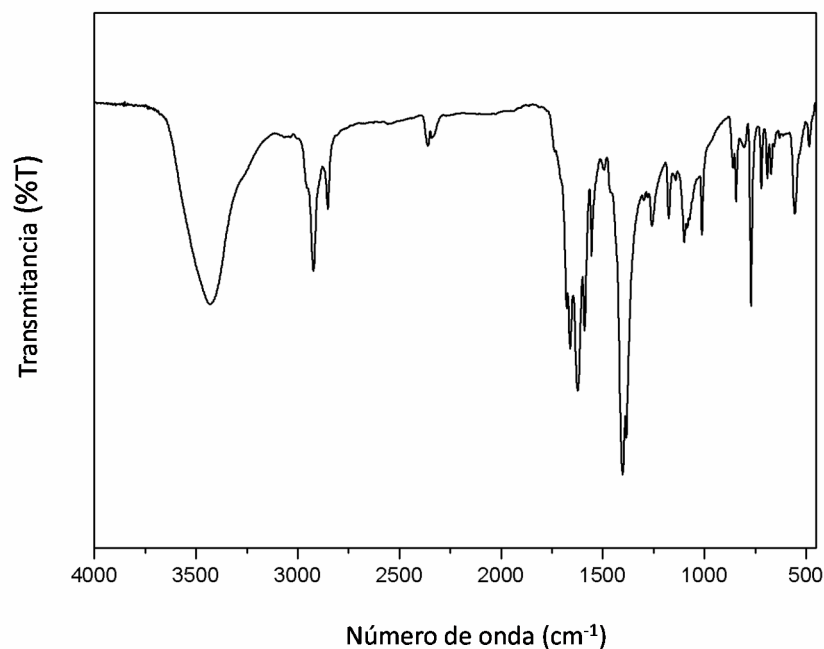


Figura D.7. Espectro infrarrojo de $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-DTB})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 2924 (m), 2852 (d), 1680 (f), 1660 (f), 1624 (f), 1589 (f), 1556 (m), 1403 (f), 1385 (f), 1259 (d), 1176 (d), 1099 (m), 1012 (m), 845 (m), 771 (m), 721 (d).

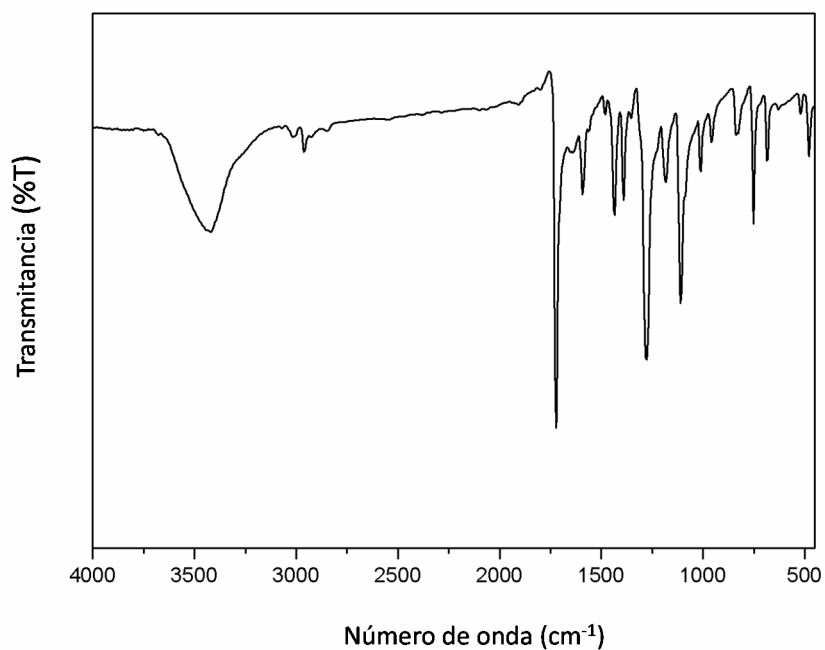


Figura D.8. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (**3**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 2950 (d), 1720 (f), 1589 (m), 1485 (d), 1435 (m), 1392 (m), 1277 (f), 1180 (m), 1111 (f), 1011 (m), 825 (d), 752 (m), 683 (d).

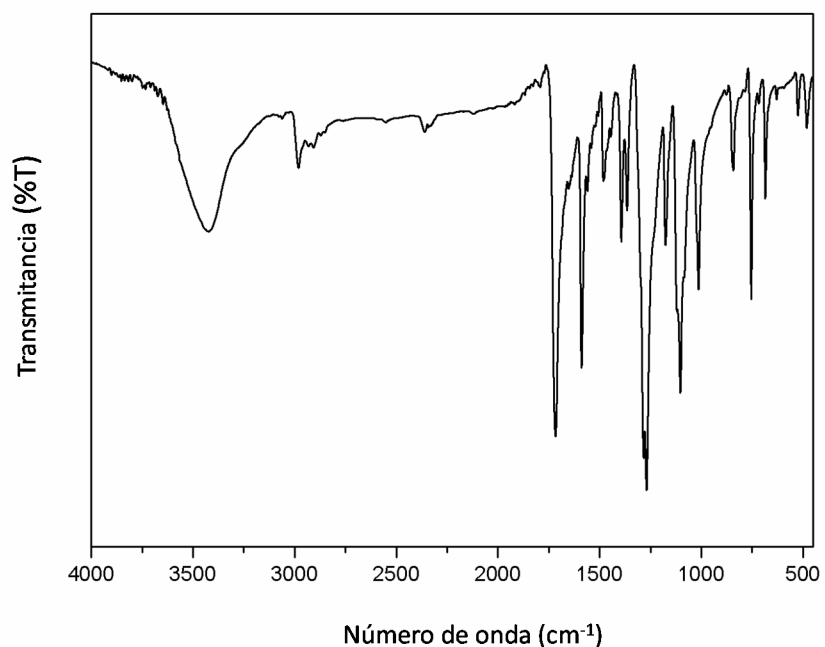


Figura D.9. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (**4**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 2980 (d), 1717 (f), 1589 (f), 1560 (d), 1482 (d), 1394 (m), 1365 (m), 1284 (f), 1270 (f), 1176 (m), 1104 (f), 1013 (m), 842 (d), 754 (m), 686 (d).

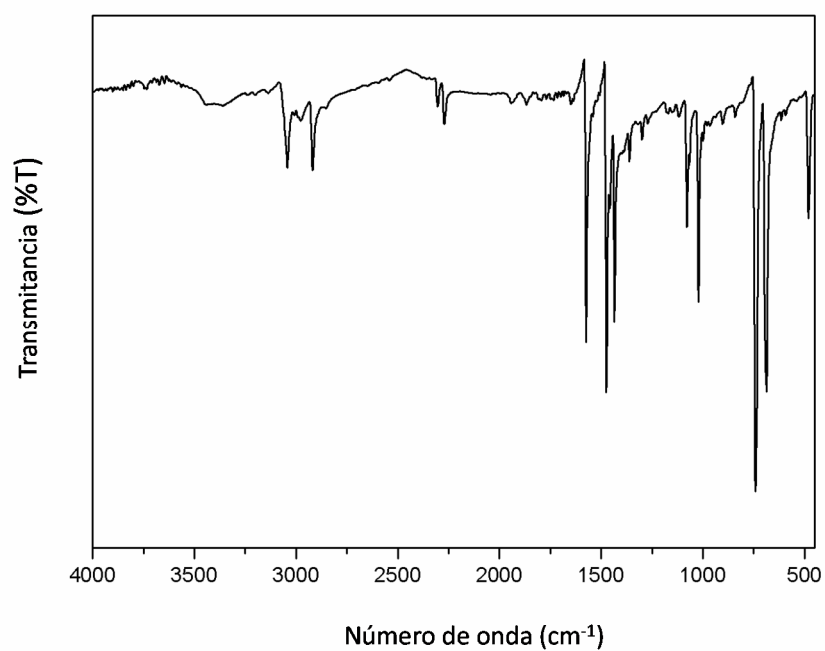


Figura D.10. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$ (**5**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm⁻¹): 3043 (m), 2920 (m), 2305 (d), 2272 (d), 1576 (f), 1475 (f), 1435 (f), 1080(m), 1022 (m), 742 (f), 688 (f).

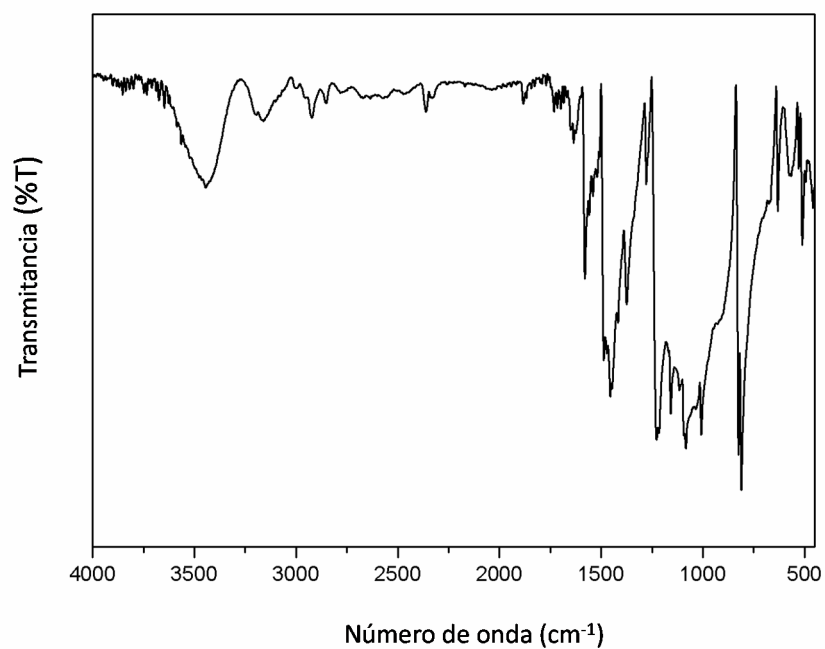


Figura D.11. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{HT})_2]_n$ (**6**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm⁻¹): 3160 (d), 1581 (m), 1490 (m), 1456 (f), 1436 (f), 1376 (m), 1280 (d), 1228 (f), 1159 (f), 1085 (f), 1009 (f), 825 (f), 811 (f), 632 (d).

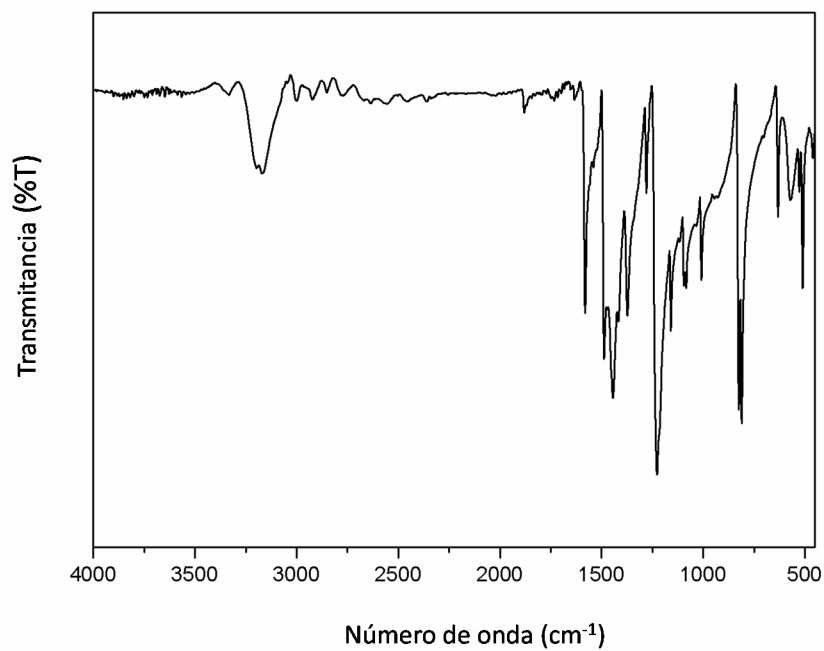


Figura D.12. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{HT})_2]_n$ (**7**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3168 (d), 1581 (m), 1488 (f), 1444 (f), 1374 (m), 1280 (d), 1228 (f), 1159 (m), 1085 (m), 1009 (m), 824 (f), 810 (f), 632 (d).

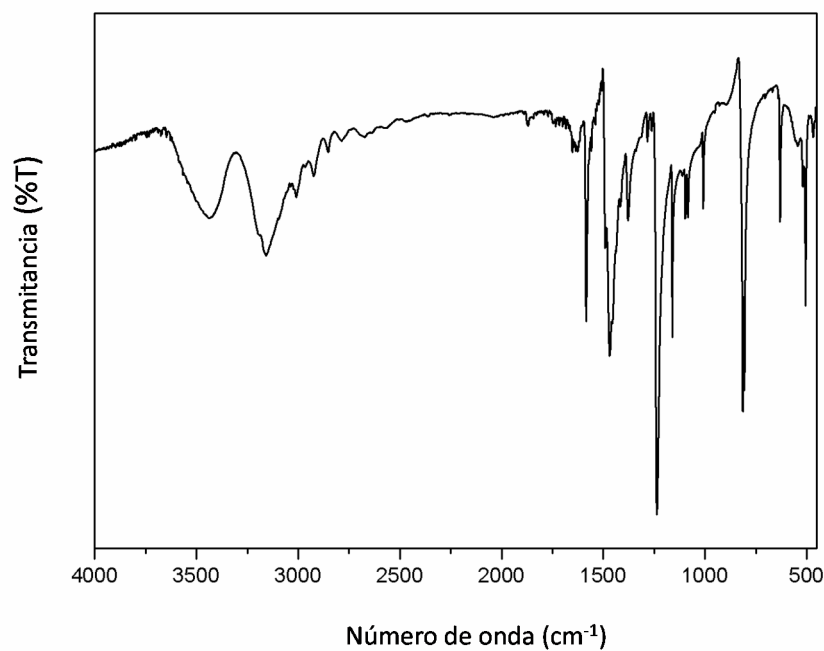


Figura D.13. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$ (**8**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3158 (d), 1584 (f), 1491 (m), 1469 (f), 1379 (m), 1237 (f), 1161 (m), 1097 (m), 1085 (m), 1009 (m), 815 (f), 807 (f), 632 (m).

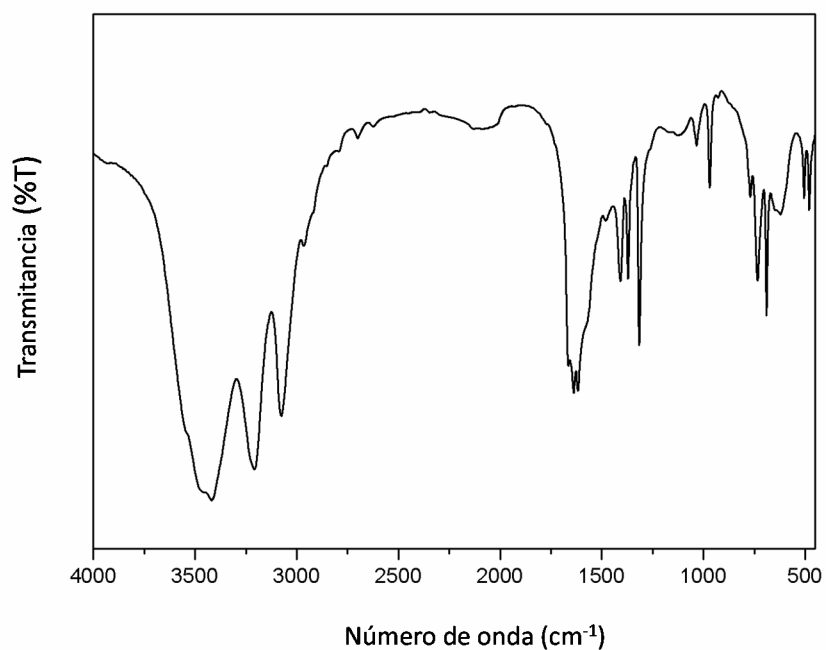


Figura D.14. Espectro infrarrojo de $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$ (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3199 (f), 3071 (f), 1666 (m), 1518 (m), 1481 (d), 1405 (d), 1372 (m), 1316 (f), 1035 (d), 970 (d), 733 (f), 690 (m).

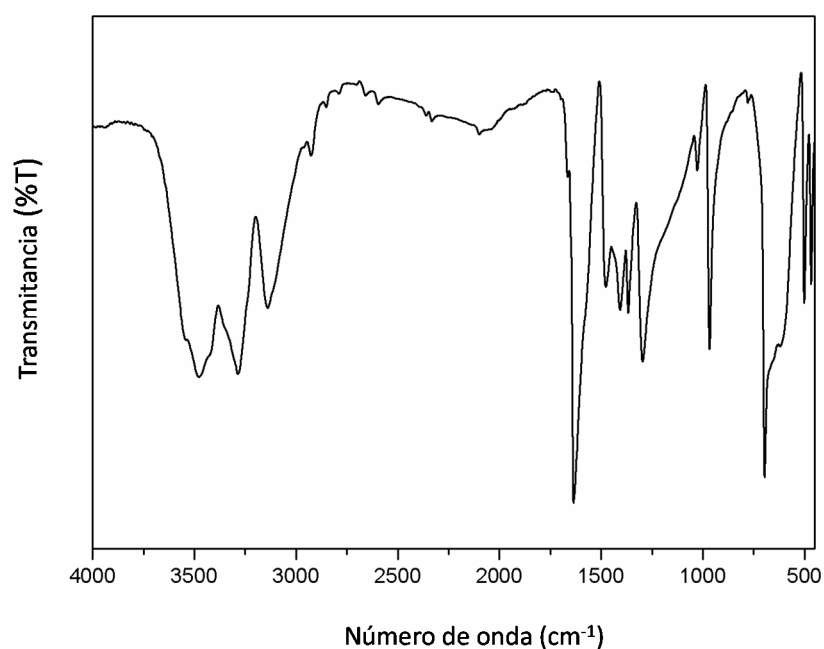


Figura D.15. Espectro infrarrojo de $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3286 (f), 3139 (f), 1636 (f), 1478 (m), 1408 (m), 1367 (m), 1297 (f), 1028 (d), 968 (f), 697 (f).

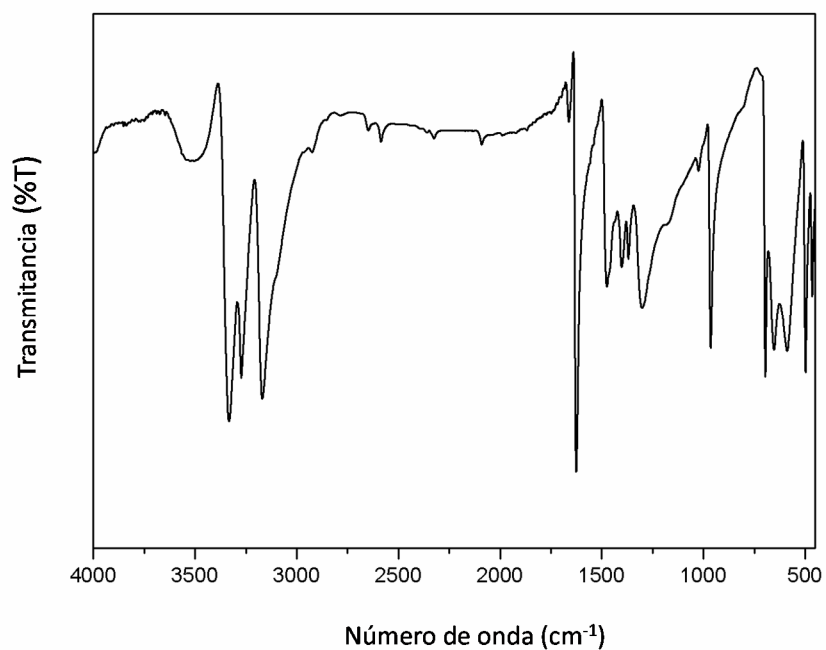


Figura D.16. Espectro infrarrojo de $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3273 (f), 3169 (f), 1627 (f), 1475 (m), 1403 (m), 1370 (m), 1303 (m), 1025 (d), 965 (f), 696 (f).

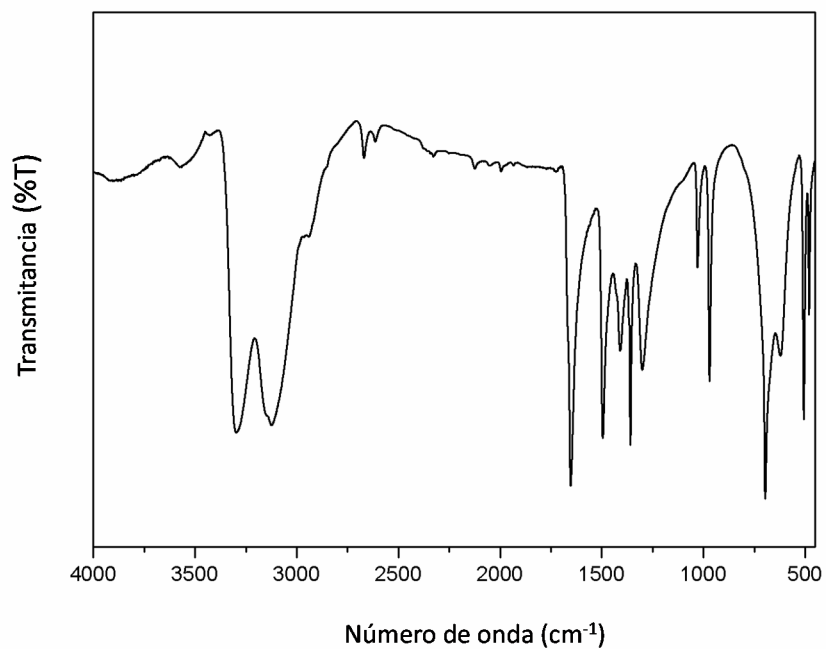


Figura D.17. Espectro infrarrojo de $[\text{AgCl}(\text{TAA})]_n$ (**11**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3298 (f), 3124 (f), 1653 (f), 1495 (f), 1410 (m), 1359 (f), 1301 (m), 1030 (d), 970 (f), 697 (f).

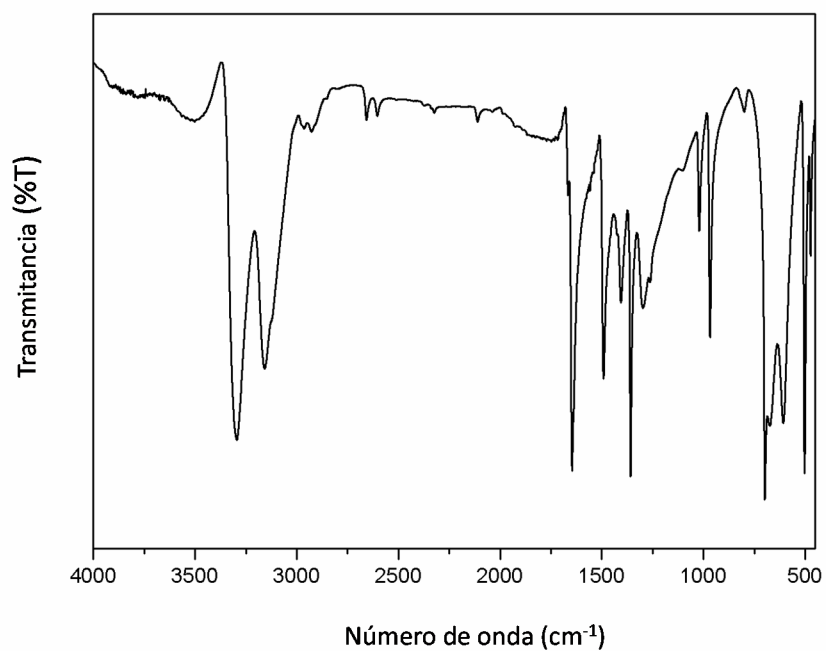


Figura D.18. Espectro infrarrojo de $[\text{AgBr}(\text{TAA})]_n$ (**12**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3295 (f), 3158 (f), 1647 (f), 1491 (f), 1406 (m), 1359 (f), 1297 (m), 1022 (d), 968 (f), 698 (f).

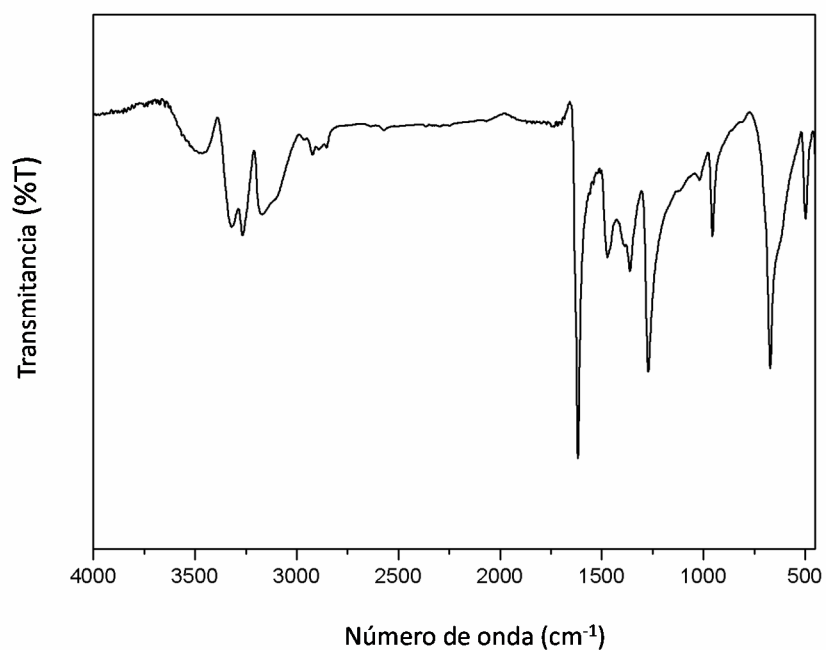


Figura D.19. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (**13**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3321 (m), 3267 (m), 3168 (m), 2922 (d), 1618 (f), 1473 (m), 1361 (m), 1271 (f), 957 (m), 671 (f).

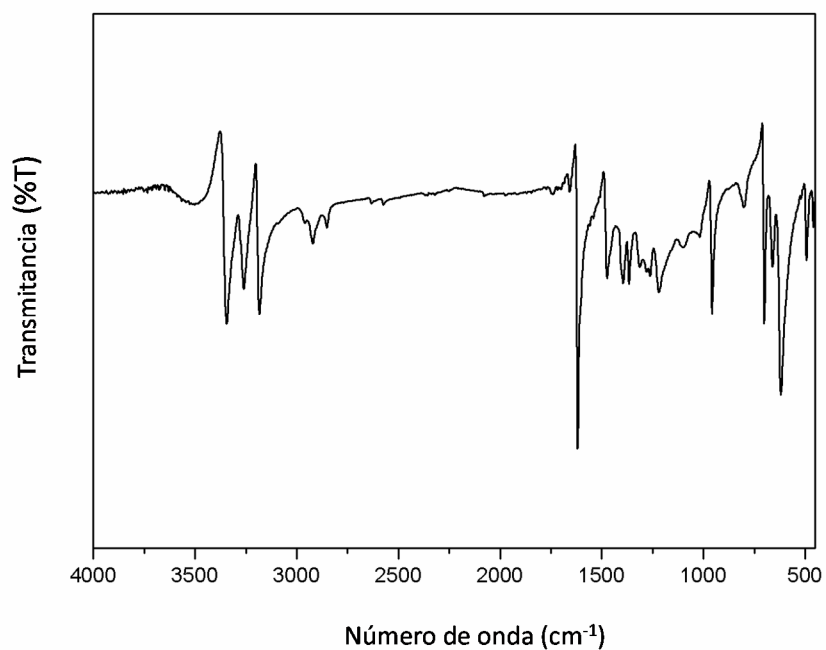


Figura D.20. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$ (**14**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3346 (m), 3261 (m), 3184 (m), 2922 (d), 1620 (f), 1475 (m), 1396 (m), 1367 (m), 1265 (m), 1219 (m), 958 (m), 802 (d), 702 (m), 660 (d), 621 (f).

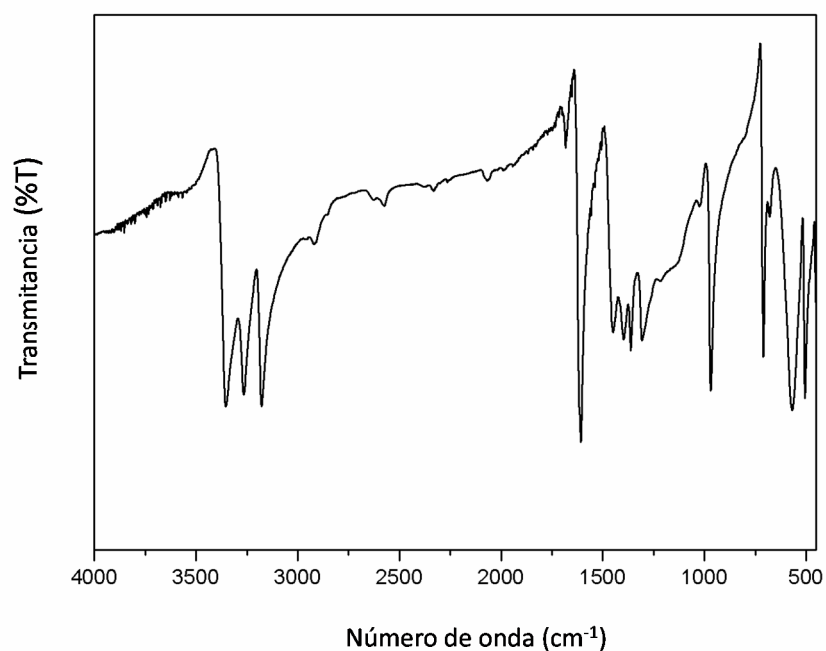


Figura D.21. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (**15**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3354 (f), 3265 (f), 3178 (f), 1607 (f), 1448 (m), 1398 (m), 1362 (m), 1308 (m), 969 (m), 710 (m), 568 (m).

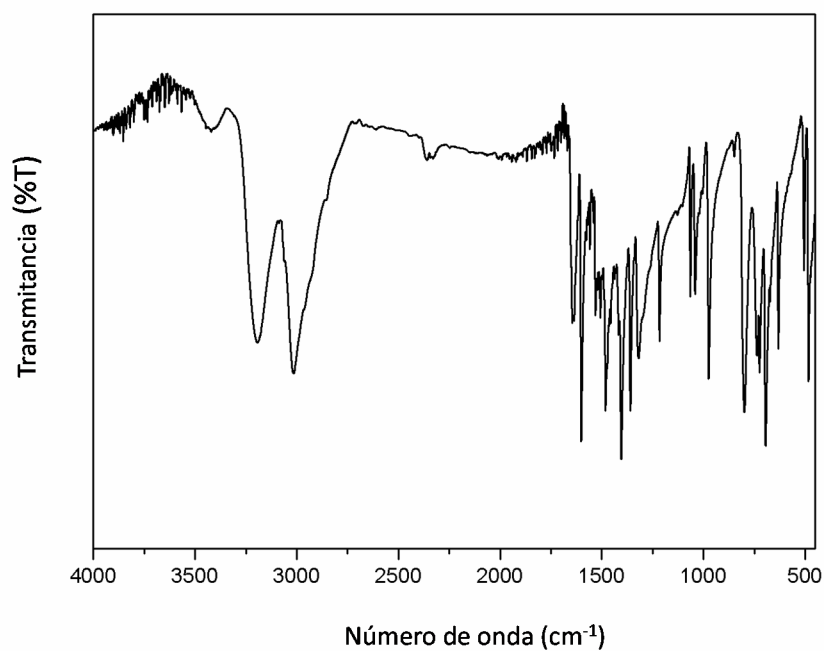


Figura D.22. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (**16**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm⁻¹): 3194 (f), 3016 (f), 1646 (m), 1601 (f), 1531 (m), 1506 (m), 1482 (f), 1404 (f), 1359 (f), 1319 (m), 1216 (m), 1066 (m), 1042 (m), 975 (f), 799 (f), 737 (m), 724 (m), 695 (f), 632 (m).

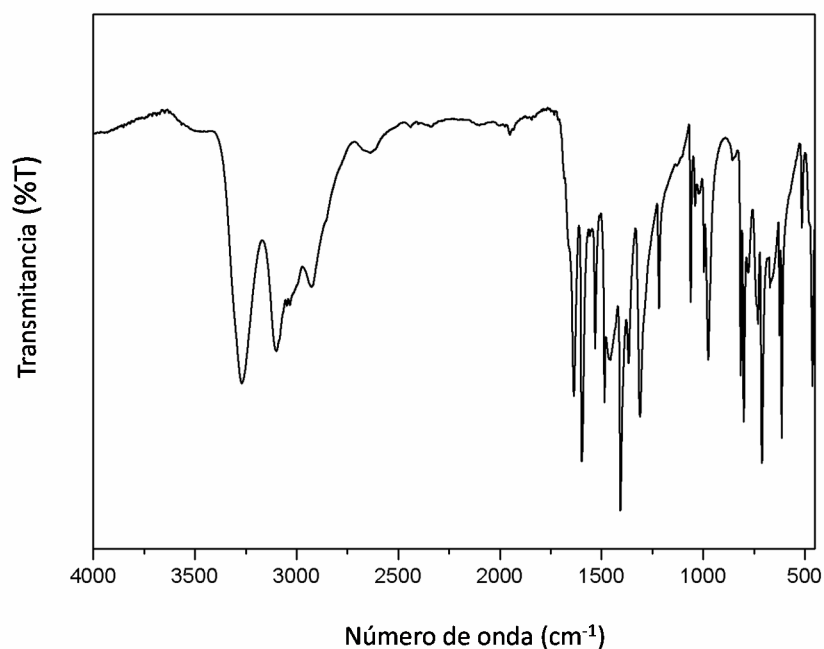


Figura D.23. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})](4,4'\text{-bpy})$ (**17**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm⁻¹): 3268 (f), 3099 (f), 2923 (m), 1636 (m), 1598 (f), 1532 (m), 1486 (m), 1457 (d), 1408 (f), 1367 (d), 1311 (m), 1218 (d), 1062 (d), 976 (m), 816 (m), 801 (m), 711 (f), 614 (f).

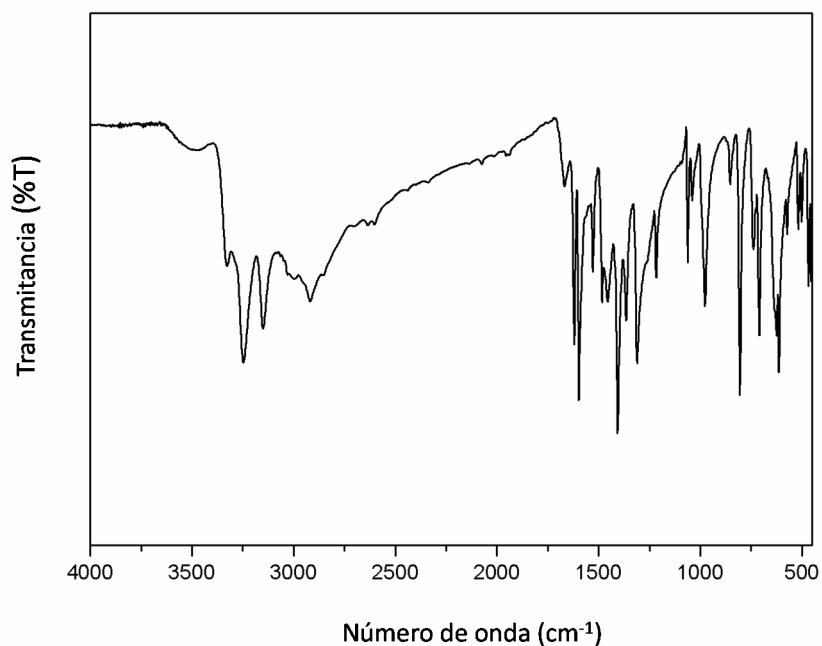


Figura D.24. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ (**18**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3328 (m), 3248 (f), 3151 (m), 1668 (d), 1620 (f), 1599 (f), 1529 (m), 1483 (m), 1456 (m), 1408 (f), 1365 (m), 1311 (f), 1217 (m), 1063 (m), 978 (m), 854 (d), 806 (f), 711 (f), 613 (f).

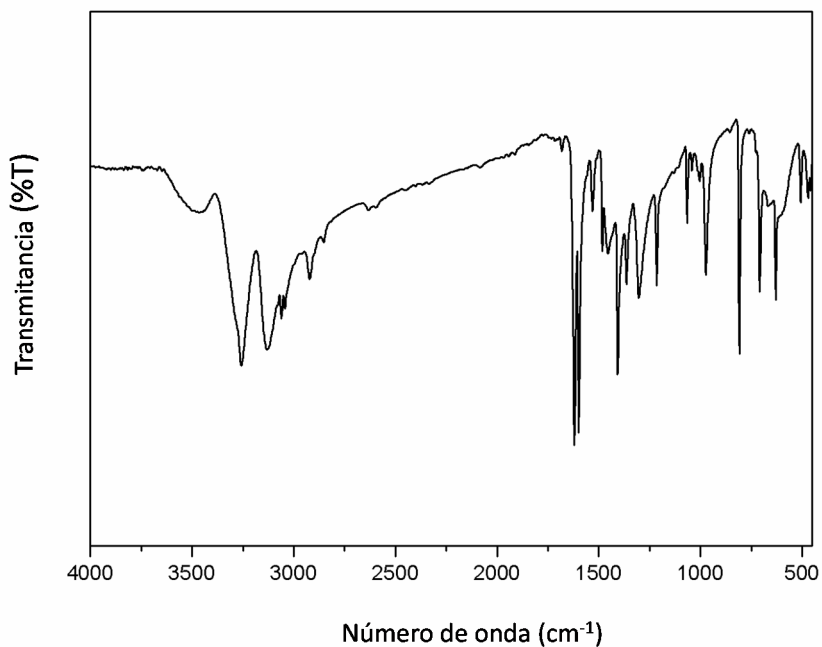


Figura D.25. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})]\cdot(4,4'\text{-bpy})$ (**19**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3298 (m), 3248 (f), 3150 (m), 1661 (d), 1615 (f), 1596 (f), 1527 (m), 1482 (m), 1452 (m), 1404 (f), 1361 (m), 1301 (f), 1216 (m), 1062 (m), 974 (f), 852 (d), 805 (f), 708 (f), 613 (f).

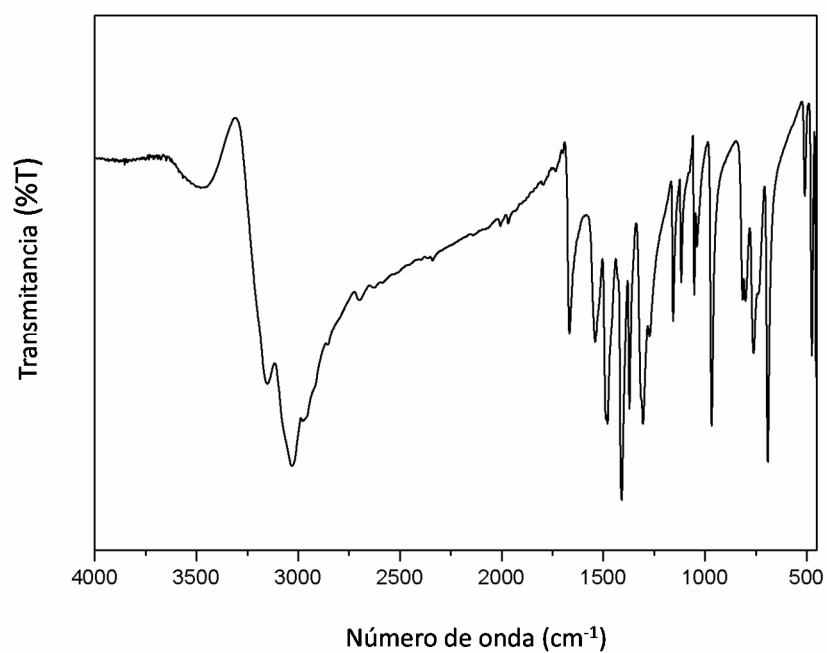


Figura D.26. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (**20**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3152 (m), 3030 (f), 2968 (f), 1667 (m), 1541 (m), 1480 (f), 1409 (f), 1373 (f), 1305 (m), 1276 (d), 1157 (m), 1117 (d), 1053 (d), 968 (f), 801 (m), 763 (m), 692 (f).

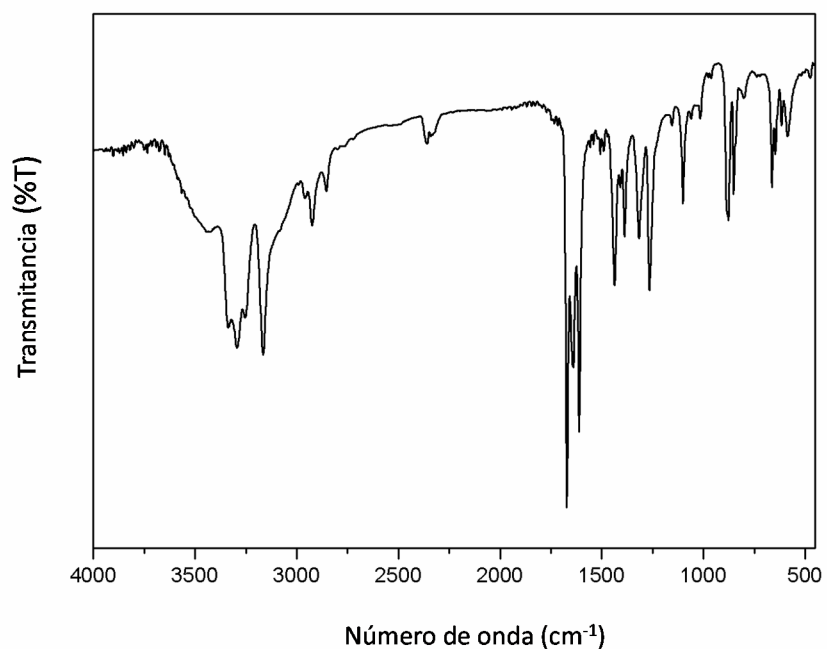


Figura D.27. Espectro infrarrojo de $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (**21**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3294 (m), 3165 (m), 1672 (f), 1641 (m), 1610 (f), 1436 (m), 1388 (d), 1317 (d), 1265 (m), 1101 (d), 877 (d), 852 (d), 663 (d).

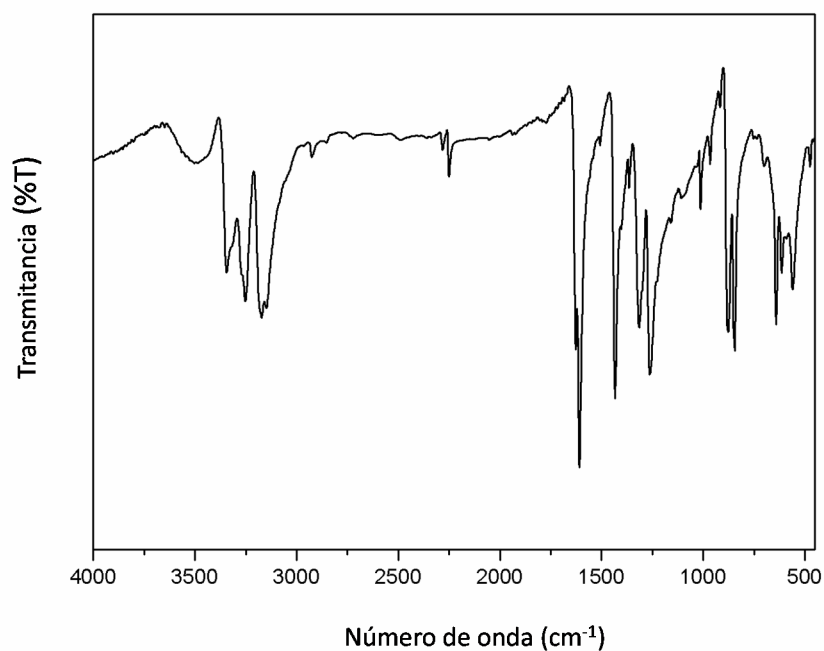


Figura D.28. Espectro infrarrojo de $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{MeCN}\}_n$ (**22b**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3344 (m), 3253 (m), 3172 (m), 2281 (d), 2250 (d), 1628 (m), 1608 (f), 1434 (f), 1315 (m), 1263 (m), 1012 (d), 877 (m), 845 (m), 642 (m).

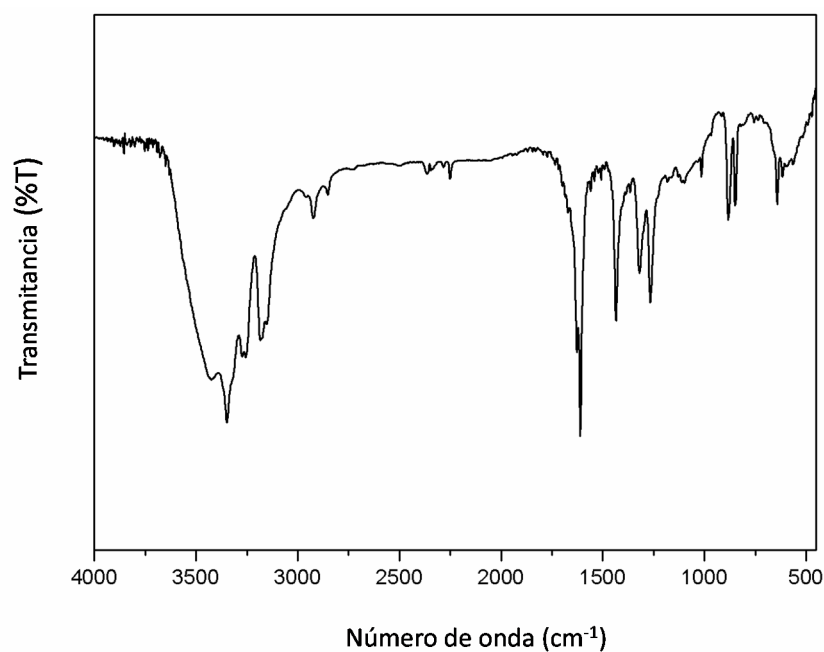


Figura D.29. Espectro infrarrojo del sólido obtenido tras mantener sumergido el compuesto $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (**21**) en acetonitrilo 24 horas (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3348 (f), 3255 (f), 3184 (m), 2924 (m), 2285 (d), 2249 (d), 1628 (m), 1610 (f), 1435 (f), 1319 (m), 1267 (m), 1012 (d), 883 (m), 850 (m), 642 (m).

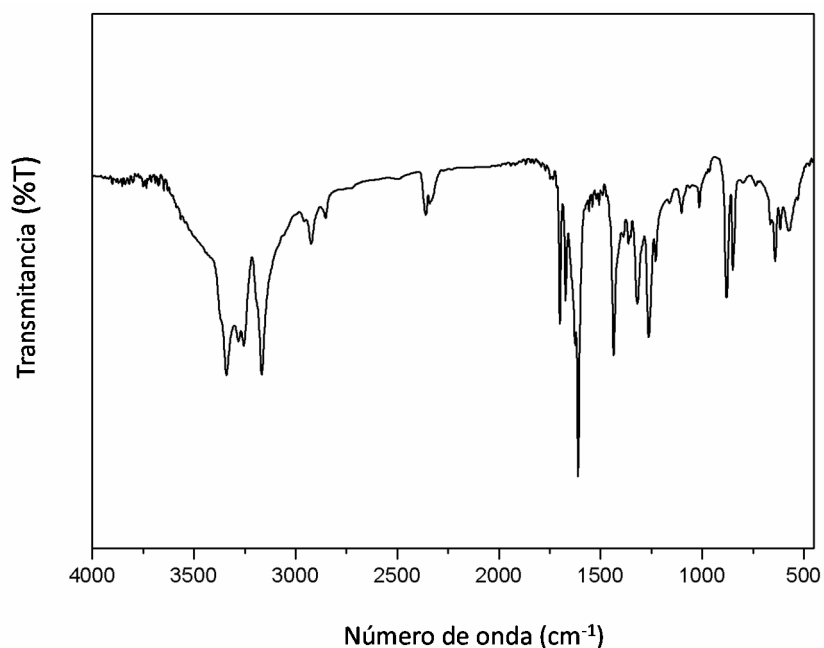


Figura D.30. Espectro infrarrojo del sólido obtenido tras mantener sumergido el compuesto $\{[CuI(DTTA)] \cdot DMF\}_n$ (**21**) en acetona 24 horas (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3340 (m), 3282 (m), 3255 (m), 3167 (m), 2924 (m), 1701 (m), 1672 (m), 1626 (m), 1610 (f), 1437 (m), 1363 (d), 1319 (m), 1263 (m), 1014 (d), 881 (m), 850 (m), 642 (m).

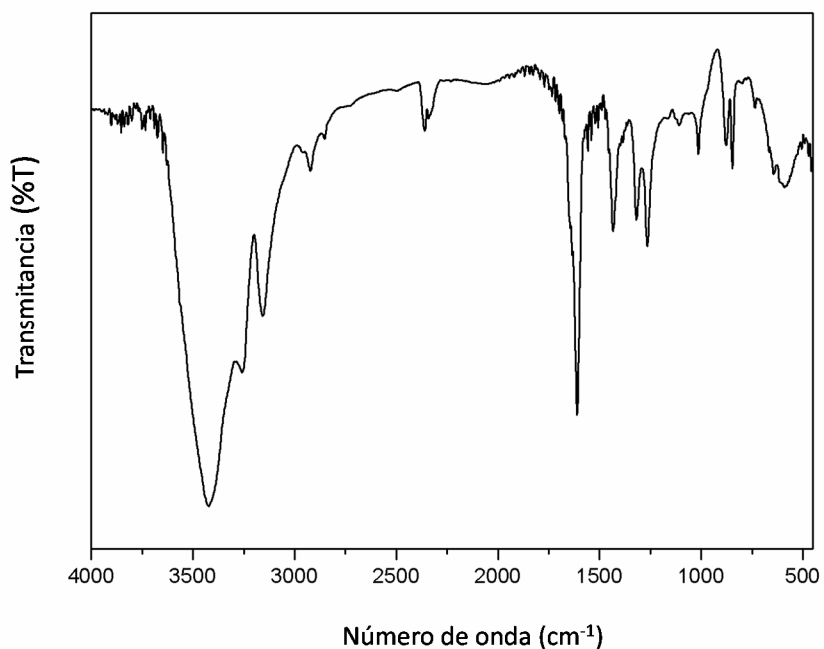


Figura D.31. Espectro infrarrojo del sólido obtenido tras mantener sumergido el compuesto $\{[CuI(DTTA)] \cdot DMF\}_n$ (**21**) en metanol 24 horas (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3421 (f), 3259 (f), 3157 (m), 2916 (m), 1610 (f), 1435 (m), 1319 (m), 1265 (m), 1014 (d), 877 (d), 847 (d).

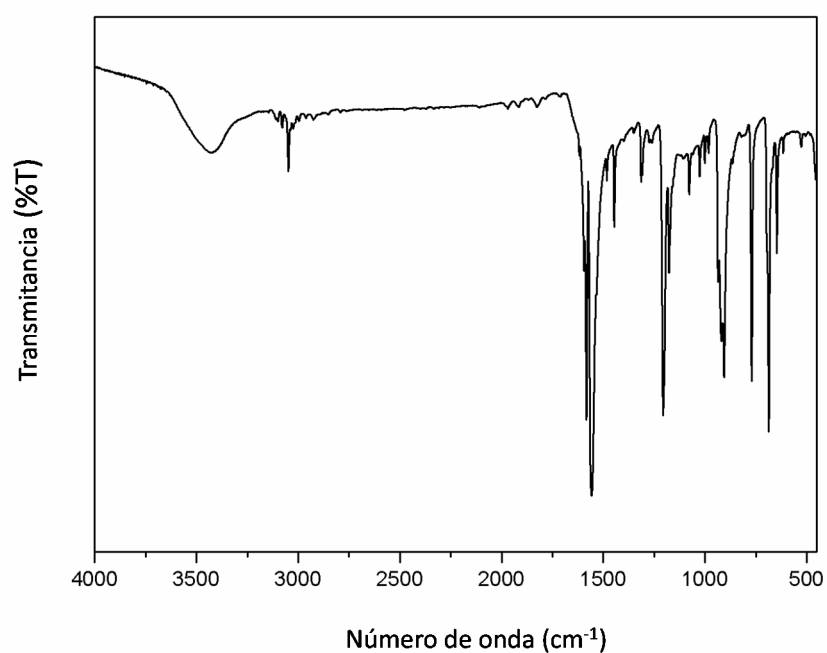


Figura D.32. Espectro infrarrojo de $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 3048 (d), 1594 (m), 1582 (f), 1558 (f), 1446 (m), 1314 (d), 1207 (f), 1177 (m), 1078 (d), 1027 (d), 919 (m), 906 (f), 771 (f), 687 (f), 647 (m).

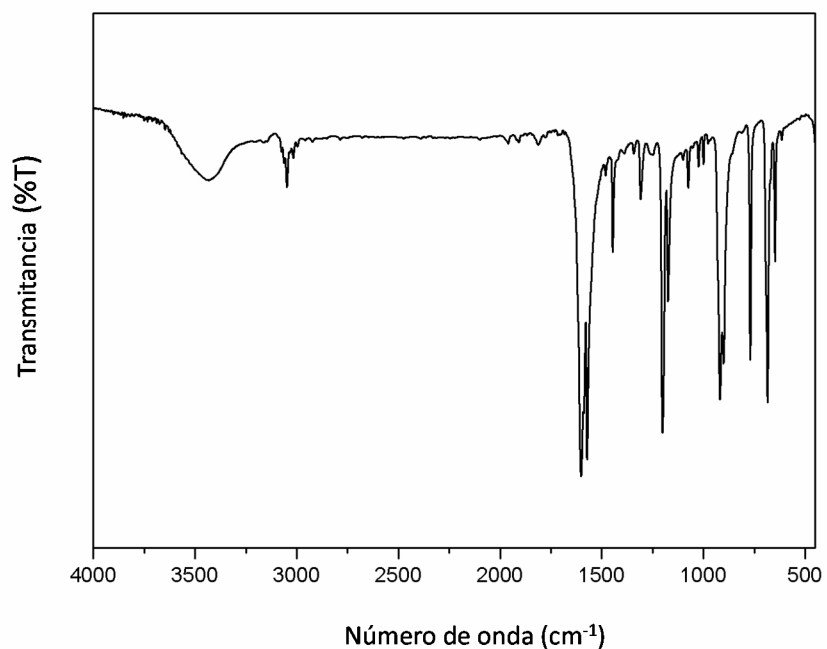


Figura D.33. Espectro infrarrojo de $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**) (KBr). Bandas seleccionadas (cm^{-1}): 2922 (d), 1601 (f), 1572 (f), 1445 (m), 1310 (d), 1198 (f), 1174 (m), 1074 (d), 1024 (d), 917 (m), 900 (f), 770 (f), 684 (f), 647 (m).

E. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X EN POLVO

En este apartado se muestran los difractogramas de rayos X en polvo de los productos obtenidos, junto con los difractogramas simulados a partir de los respectivos archivos cristalográficos (CIF).

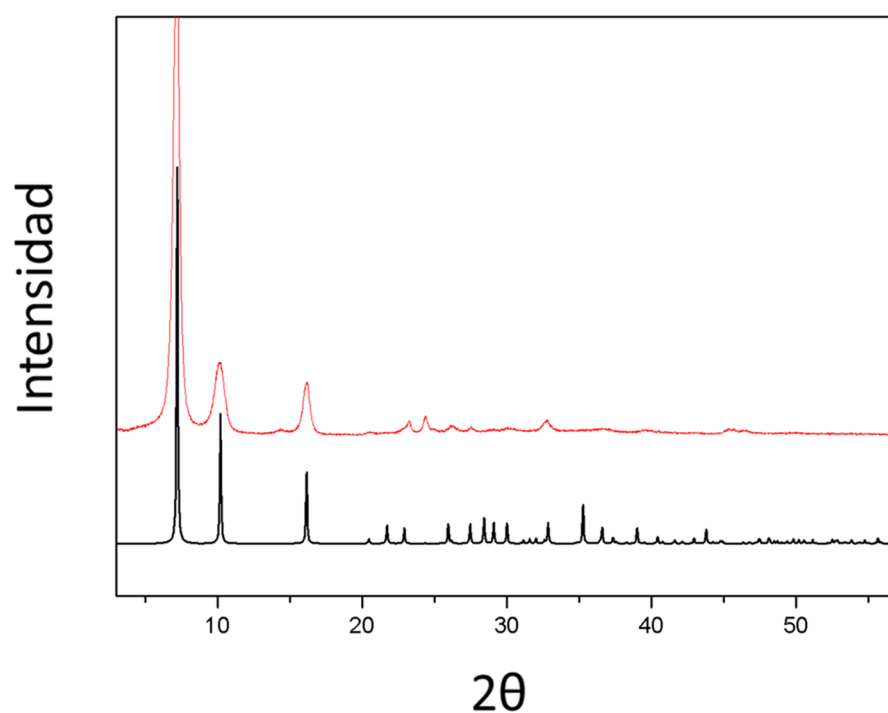


Figura E.1. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}(\text{TP})]_n$ experimental (rojo) y simulado (negro).

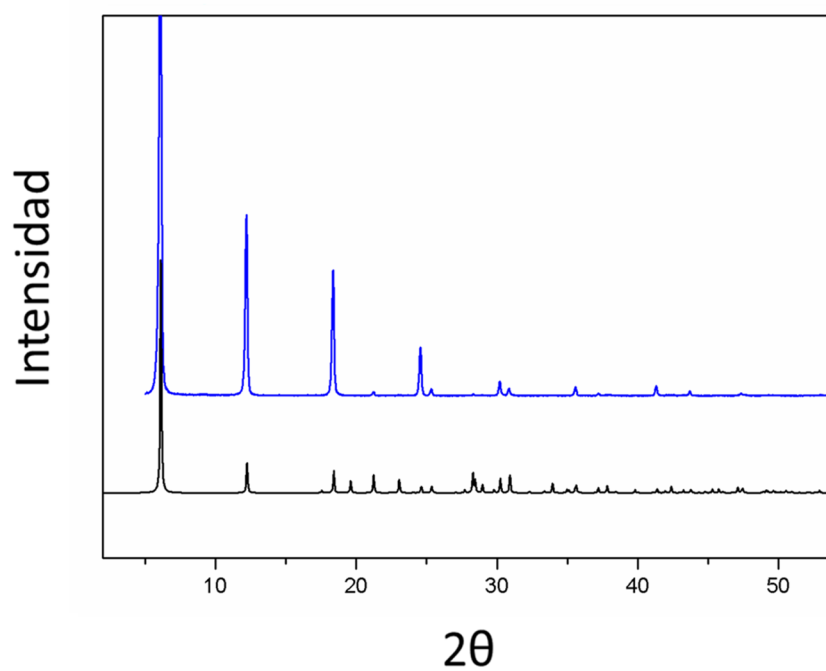


Figura E.2. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}(\text{HT})]_n$ experimental (azul) y simulado (negro).

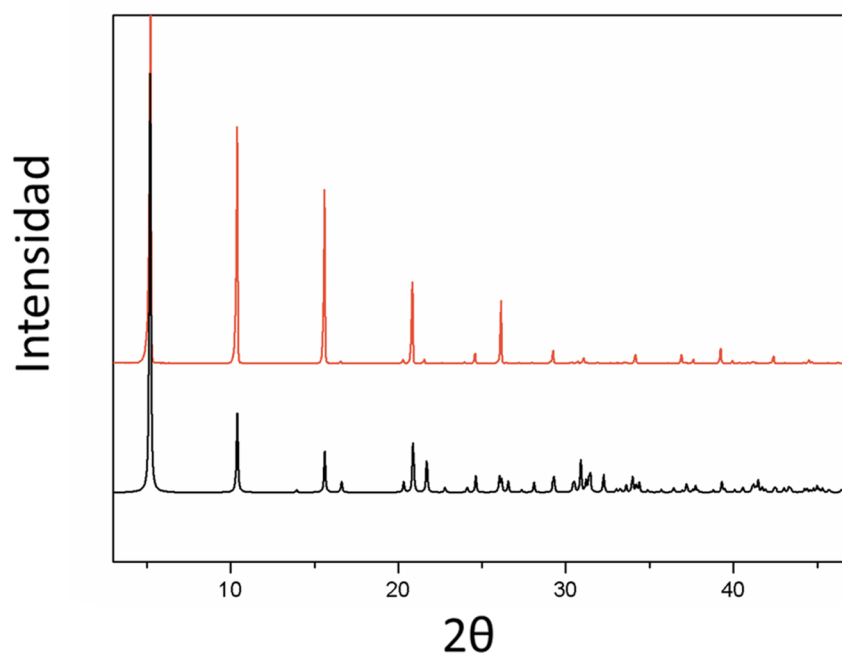


Figura E.3. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ (1) experimental (rojo) y simulado (negro).

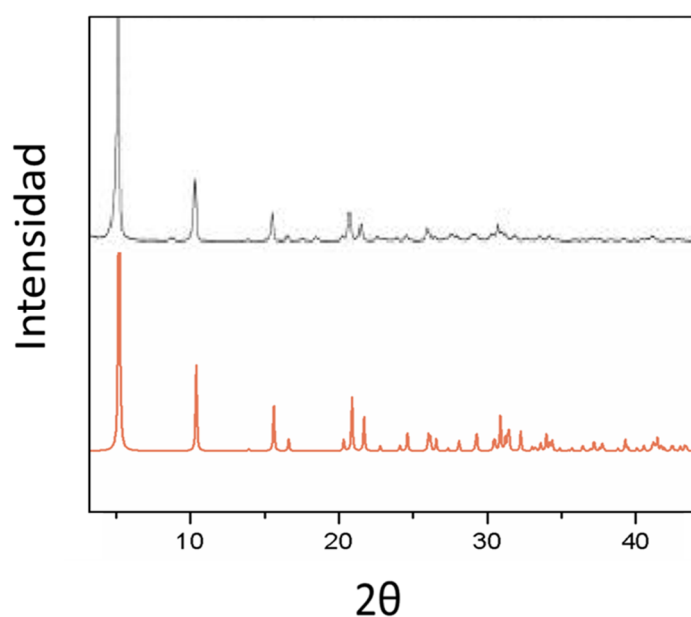


Figura E.4. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}(\text{CT})]_n$ experimental publicado⁸ (negro) y simulado (naranja).

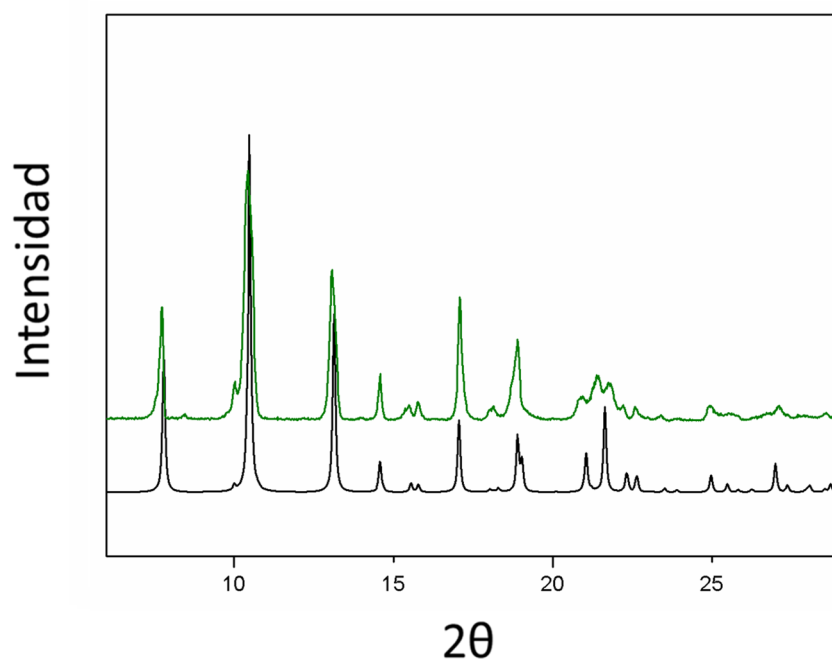


Figura E.5. Difractograma de rayos X en polvo de $\{[\text{Cu}(4,4'\text{-DTB})(\text{DMF})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) experimental (verde) y simulado (negro).

⁸ Che, C.-M.; Li, C.-H.; Chui, S. S.-Y.; Roy, V. A. L.; Low, K.-H., Homoleptic copper(I) arylthiolates as a new class of p-type charge carriers: Structures and charge mobility studies. *Chemistry-a European Journal* **2008**, *14*, 2965-2975.

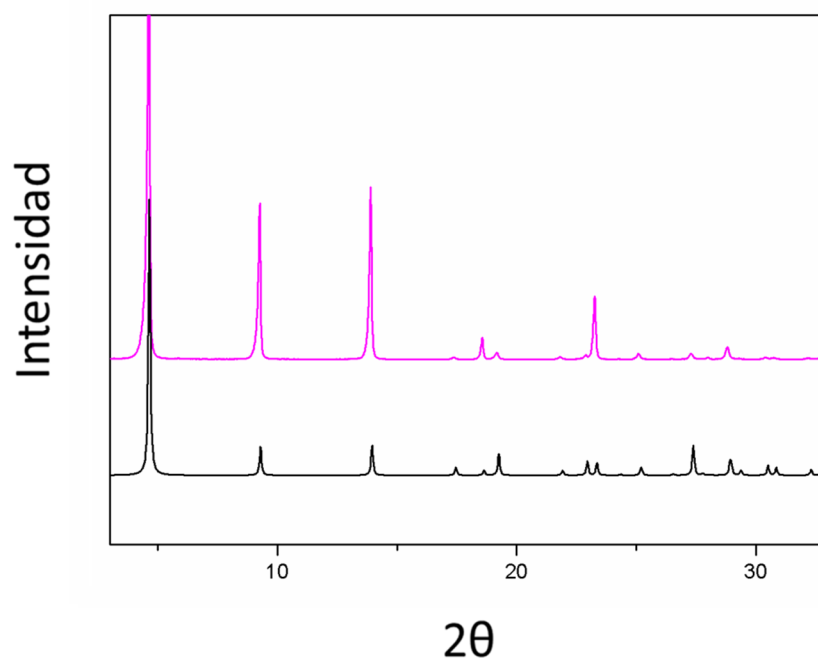


Figura E.6. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}(\text{MCT})]_n$ (3) experimental (rosa) y simulado (negro).

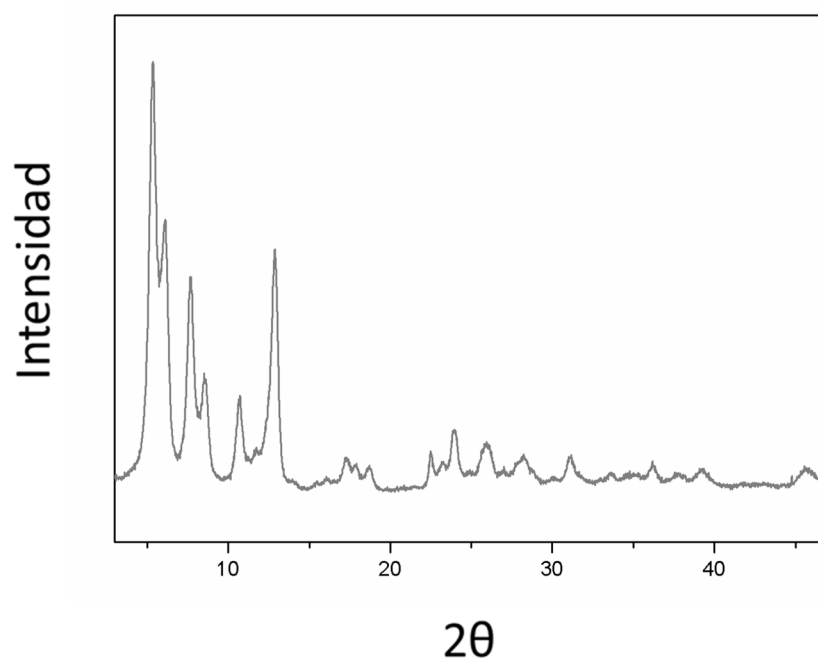


Figura E.7. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}(\text{ECT})]_n$ (4) experimental.

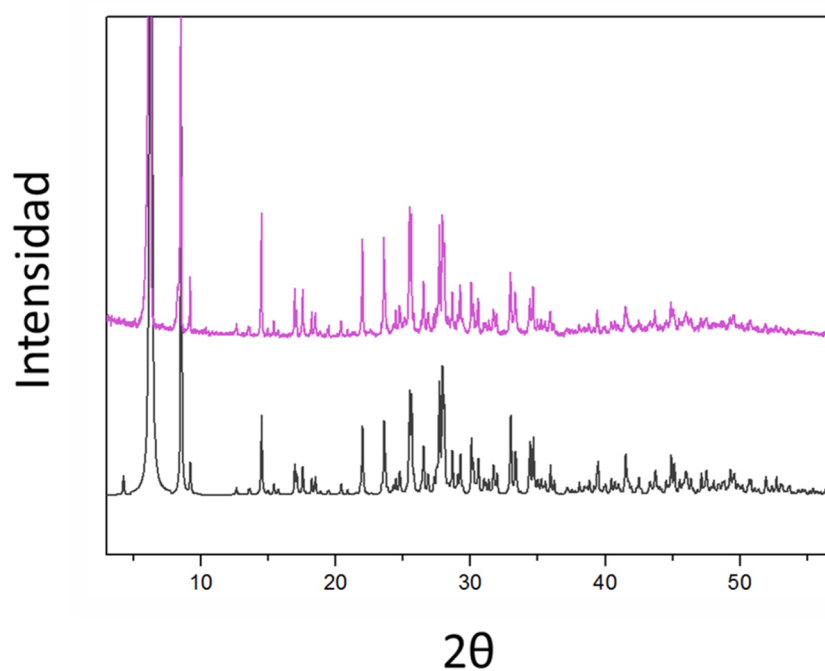


Figura E.8. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$ (**5**) experimental (morado) y simulado (negro).

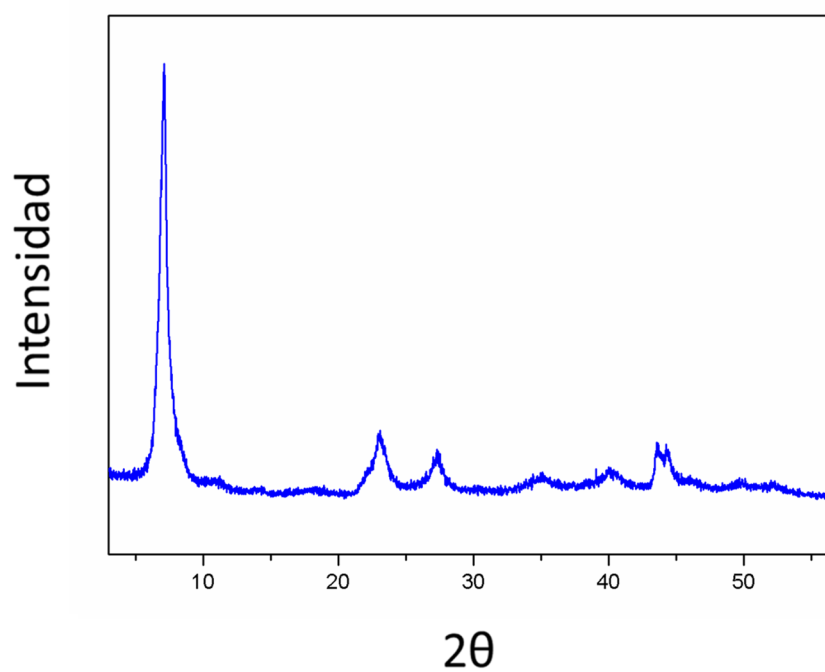


Figura E.9. Difractograma de rayos X en polvo del sólido obtenido tras calentar el compuesto $[\text{Cu}_6\text{I}_3(\text{TP})_3(\text{MeCN})_2]_n$, (**5**) a 140 °C durante 30 min. bajo atmósfera de argón.

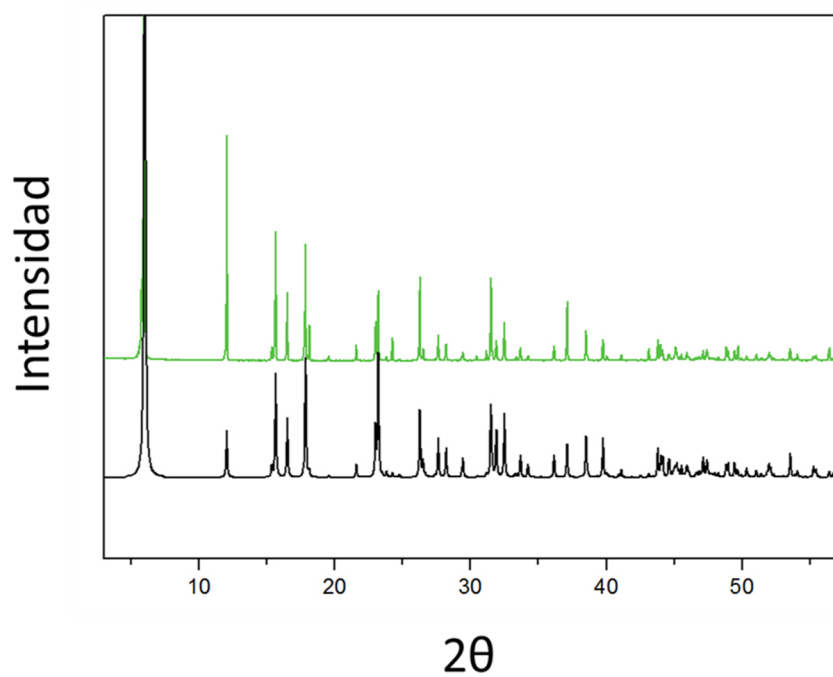


Figura E.10. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_3\text{Cl}(\text{HT})_2]_n$ (**6**) experimental (verde) y simulado (negro).

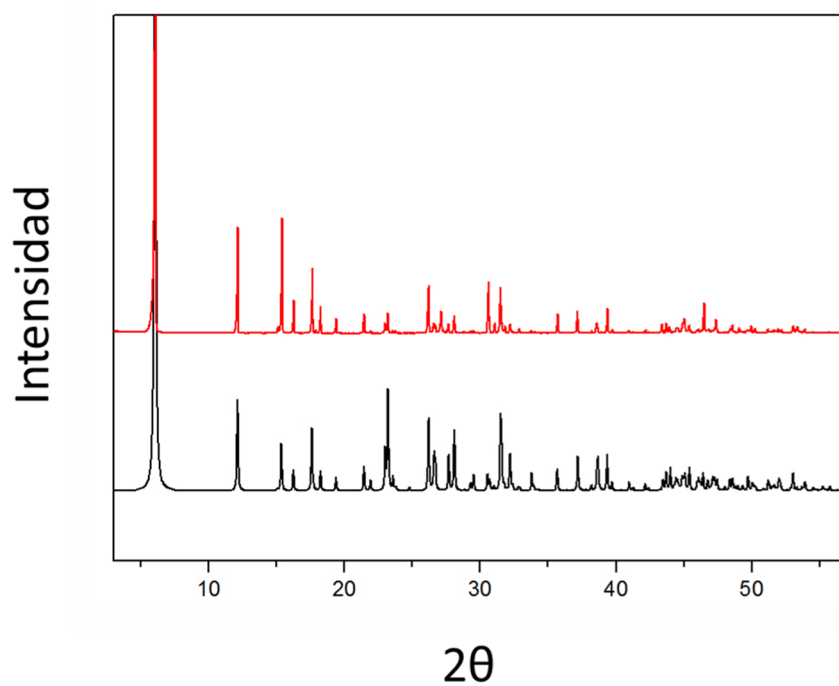


Figura E.11. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{HT})_2]_n$ (**7**) experimental (rojo) y simulado (negro).

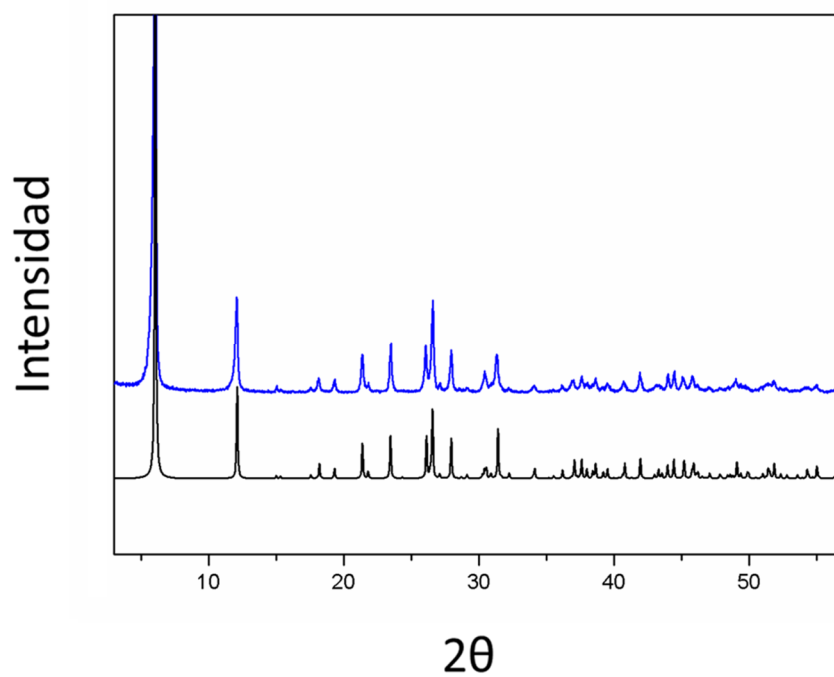


Figura E.12. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_3\text{I}(\text{HT})_2]_n$ (**8**) experimental (azul) y simulado (negro).

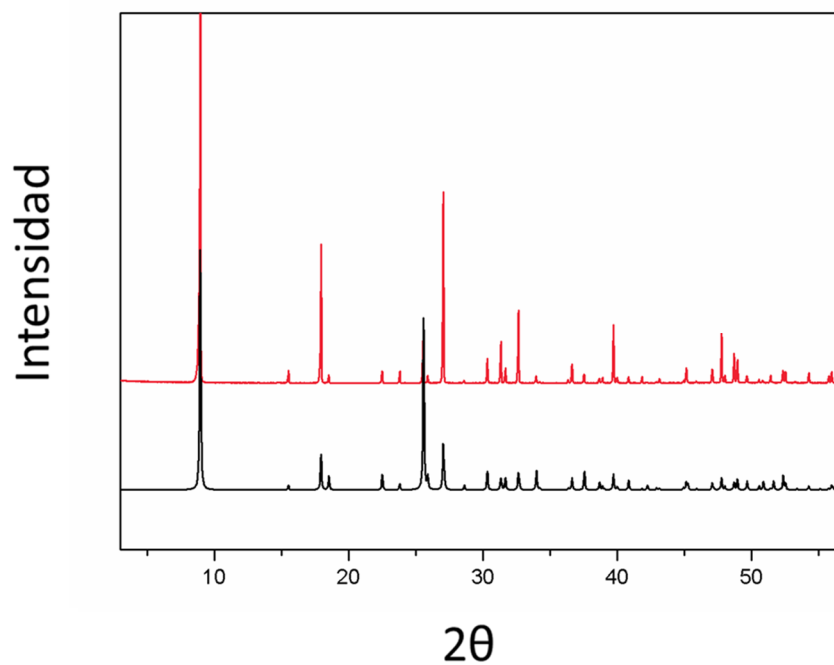


Figura E.13. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{CuCl}(\text{TAA})]_3$ experimental (rojo) y simulado (negro).

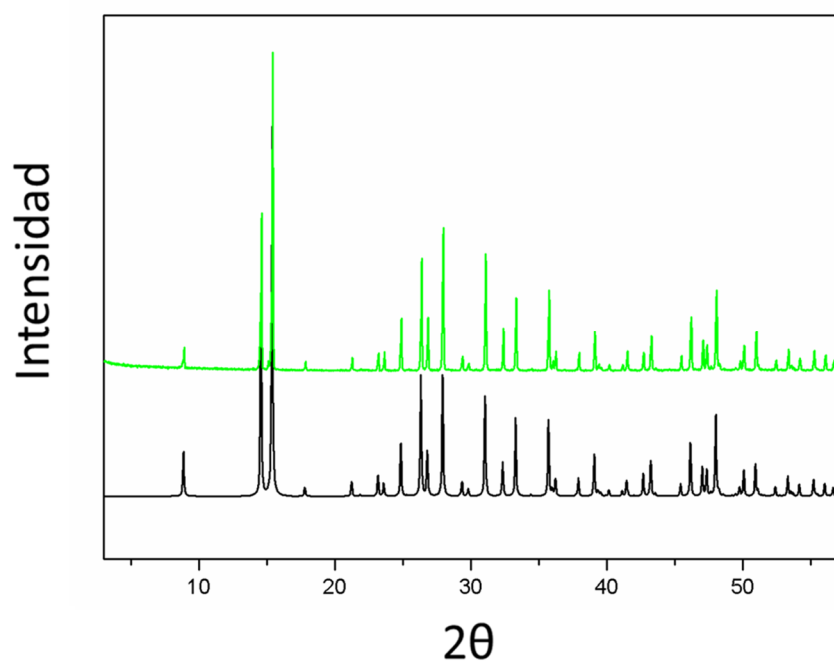


Figura E.14. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{CuBr}(\text{TAA})]_n$ (**9**) experimental (verde) y simulado (negro).

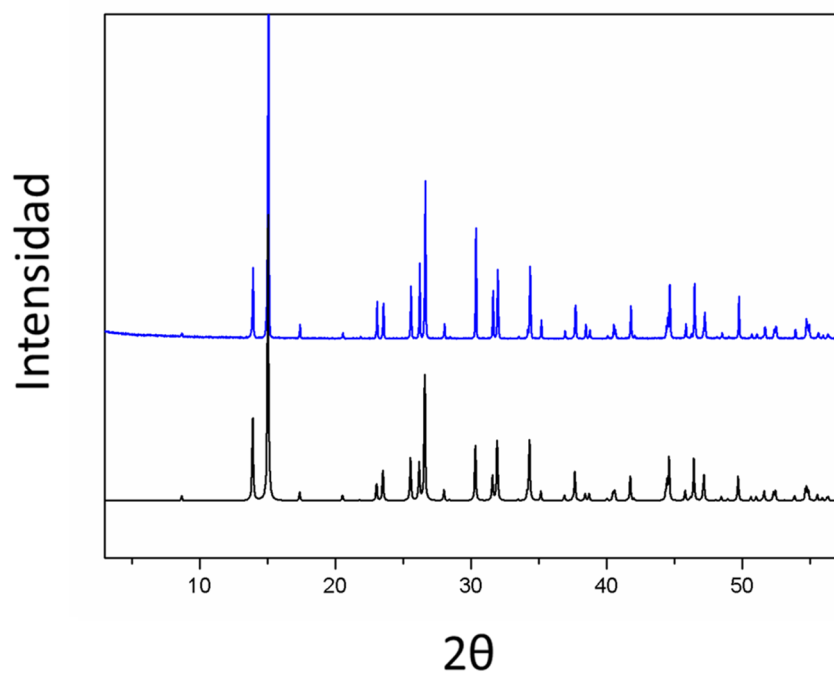


Figura E.15. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{CuI}(\text{TAA})]_n$ (**10**) experimental (azul) y simulado (negro).

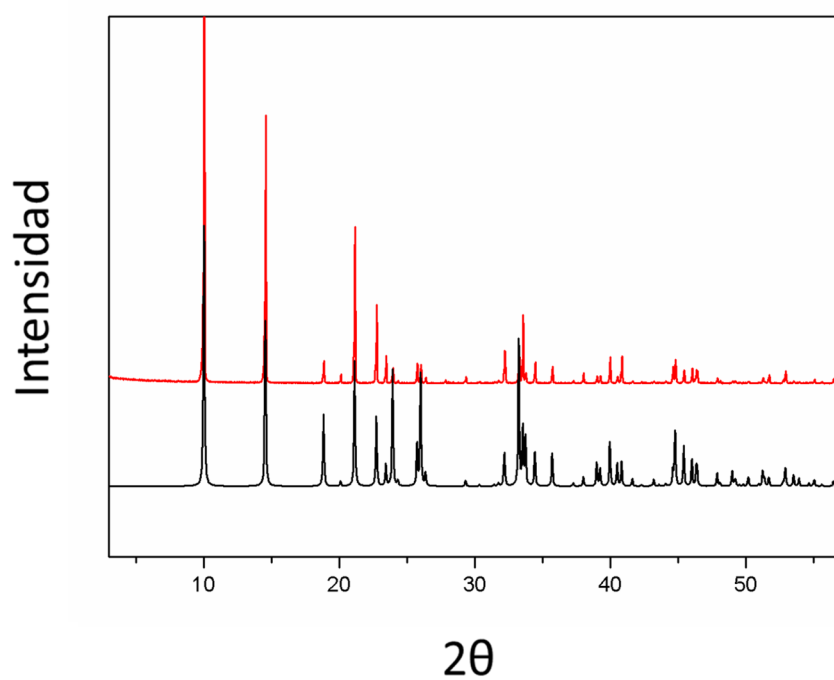


Figura E.16. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{AgCl}(\text{TAA})]_n$ (**11**) experimental (rojo) y simulado (negro).

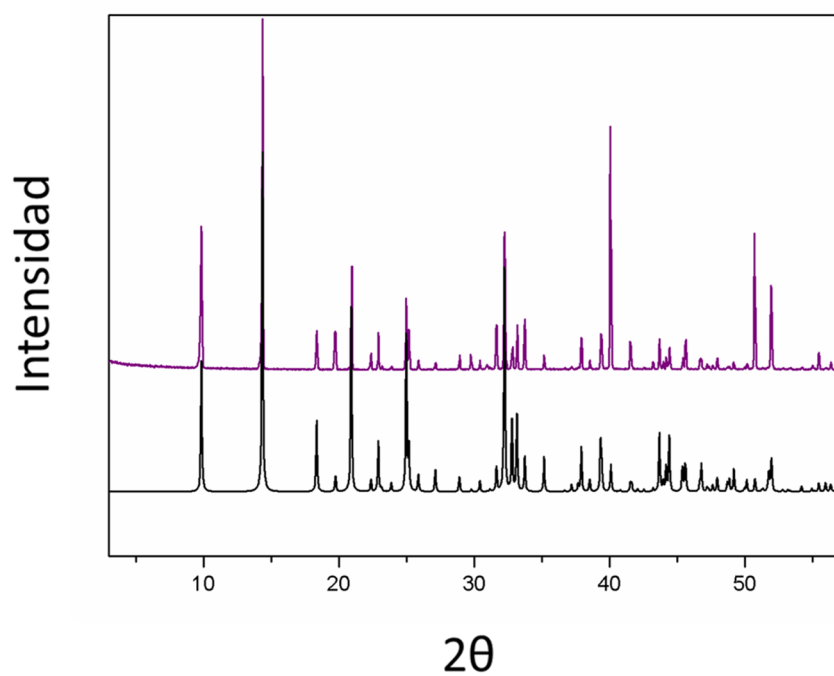


Figura E.17. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{AgBr}(\text{TAA})]_n$ (**12**) experimental (morado) y simulado (negro).

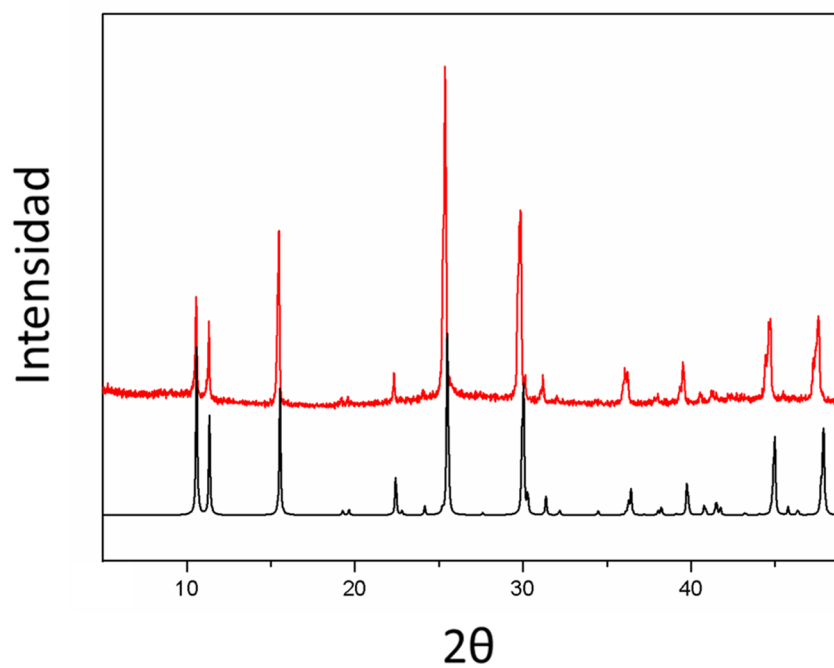


Figura E.18. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_{2.6}\text{I}_{2.6}(\text{TAA})]_n$ (**13**) experimental (rojo) y simulado (negro).

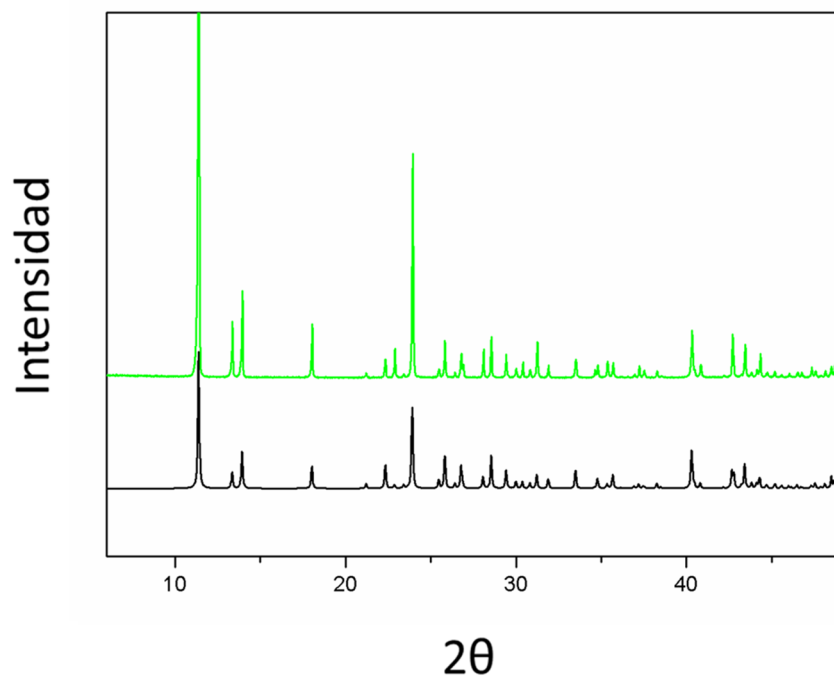


Figura E.19. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})]_n$ (**14**) experimental (verde) y simulado (negro).

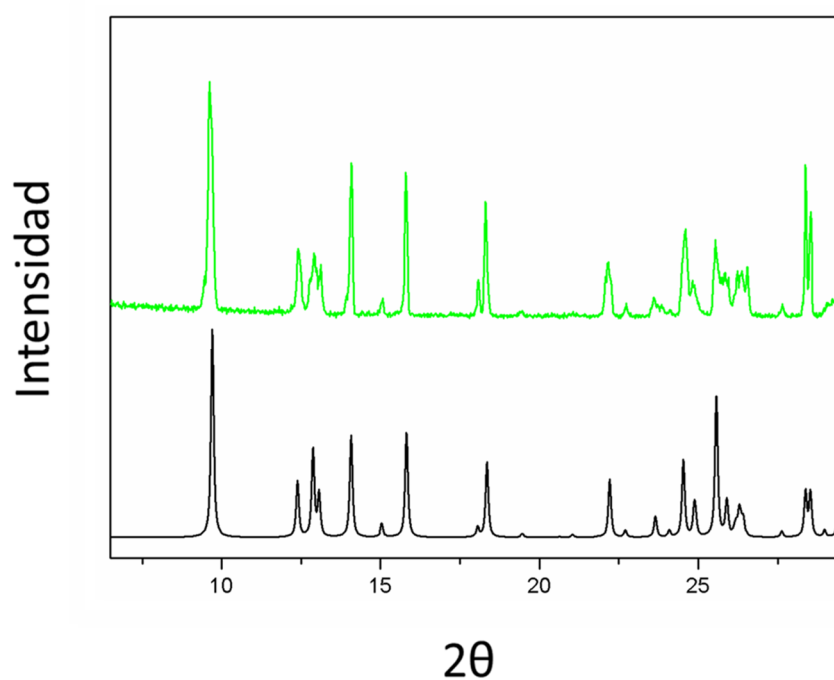


Figura E.20. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4]$ (15) experimental (verde) y simulado (negro).

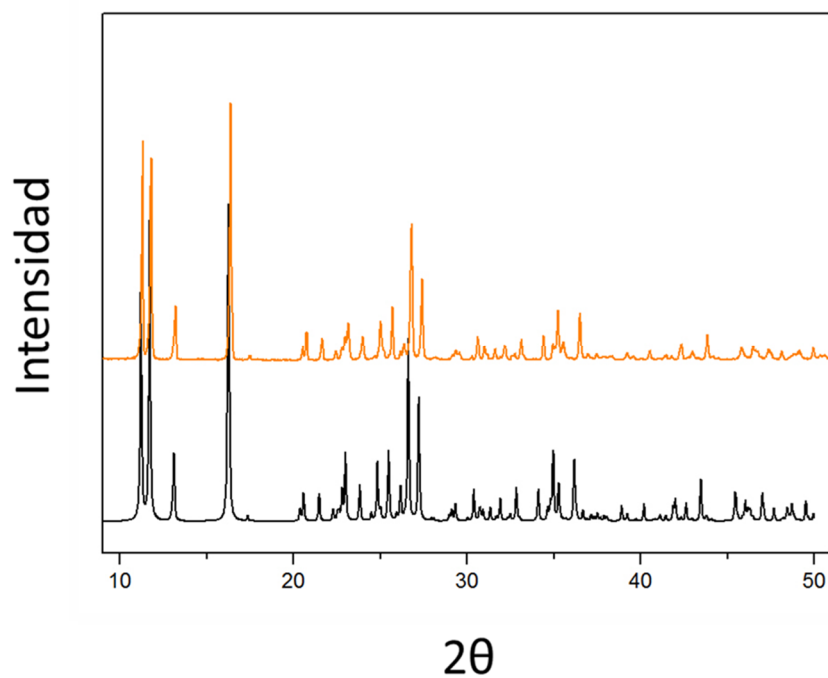


Figura E.21. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ (16) experimental (naranja) y simulado (negro).

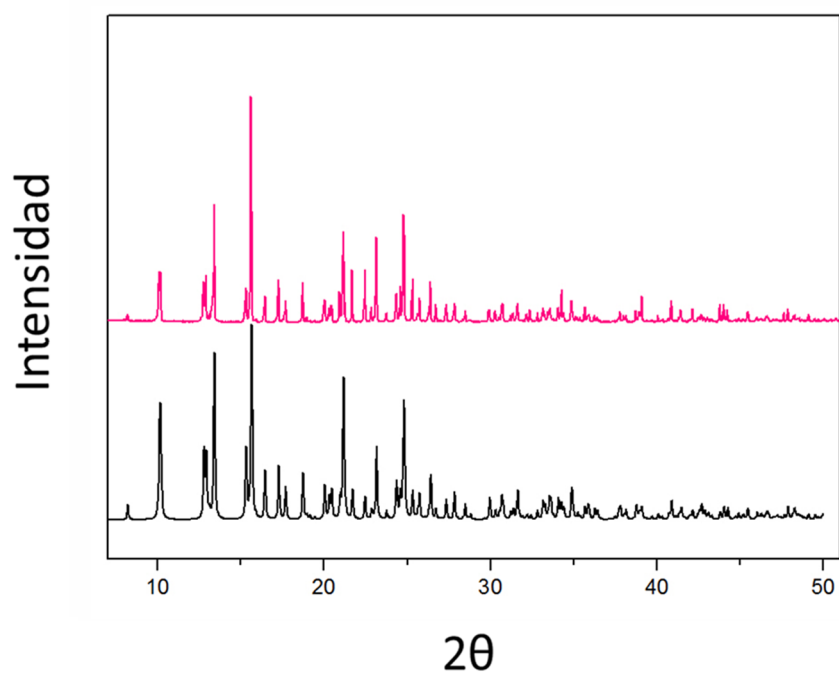


Figura E.22. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})](4,4'\text{-bpy})$ (**17**) experimental (rosa) y simulado (negro).

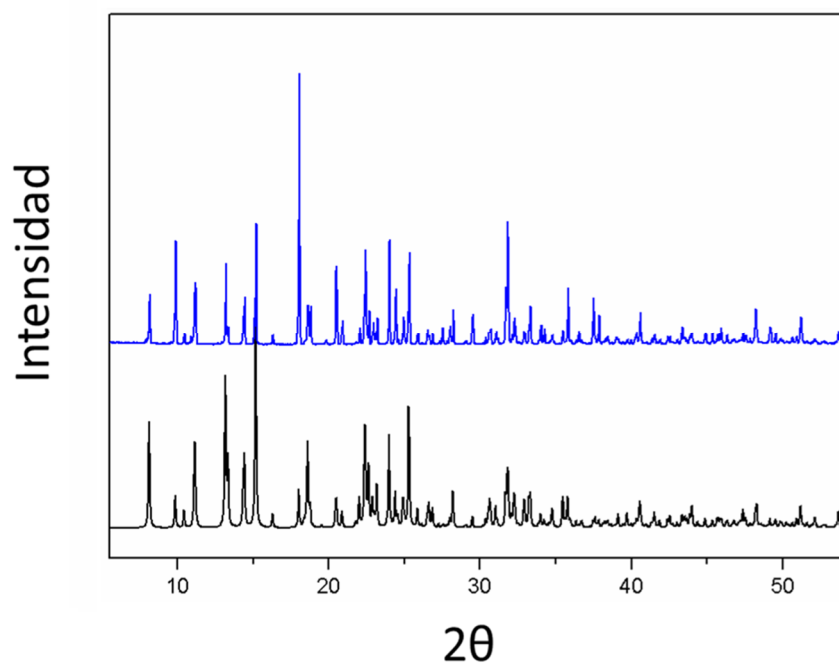


Figura E.23. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})](4,4'\text{-bpy})$ (**18**) experimental (azul) y simulado (negro).

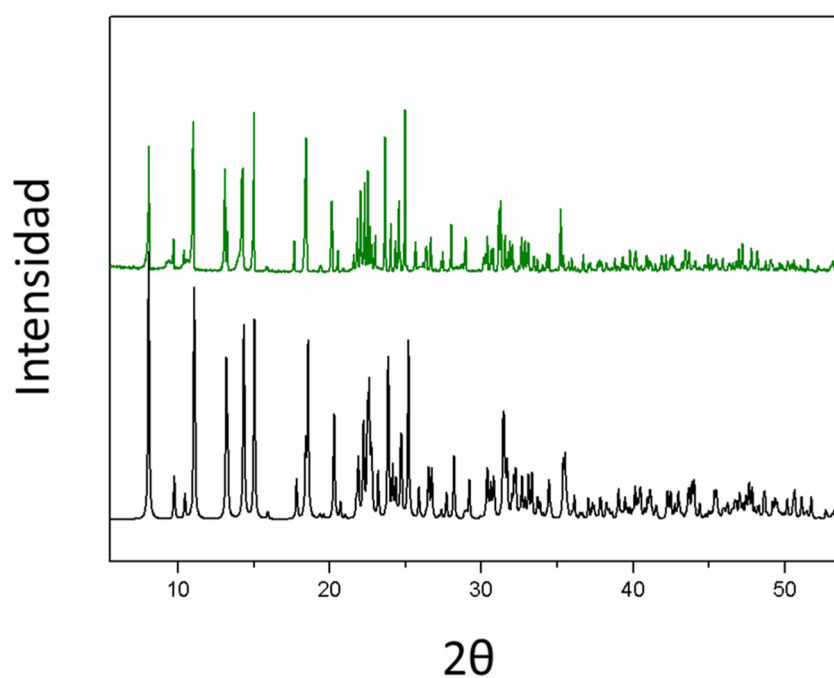


Figura E.24. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{TAA})_4(4,4'\text{-bpy})](4,4'\text{-bpy})$ (**19**) experimental (verde) y simulado (negro).

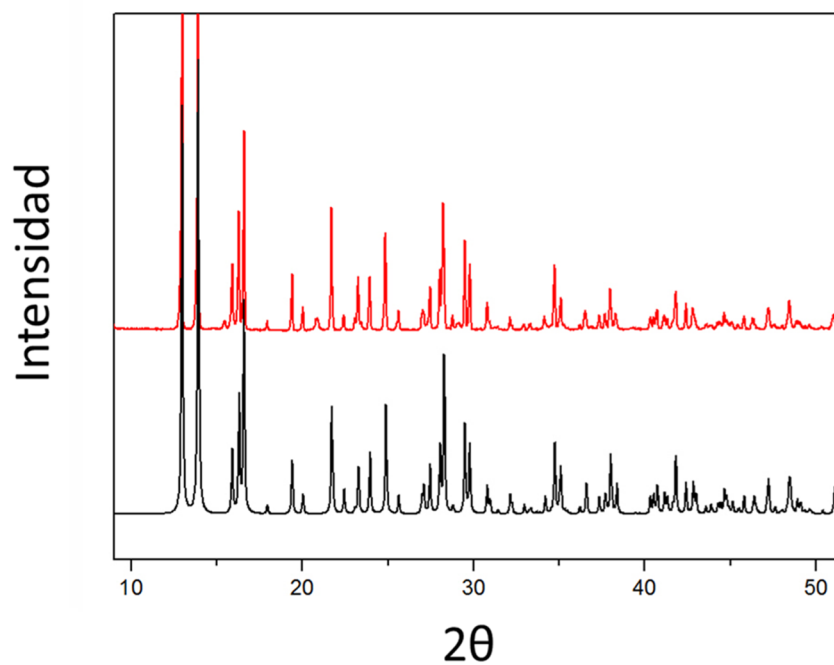


Figura E.25. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{TAA})_2(\text{pyz})]_n$ (**20**) experimental (rojo) y simulado (negro).

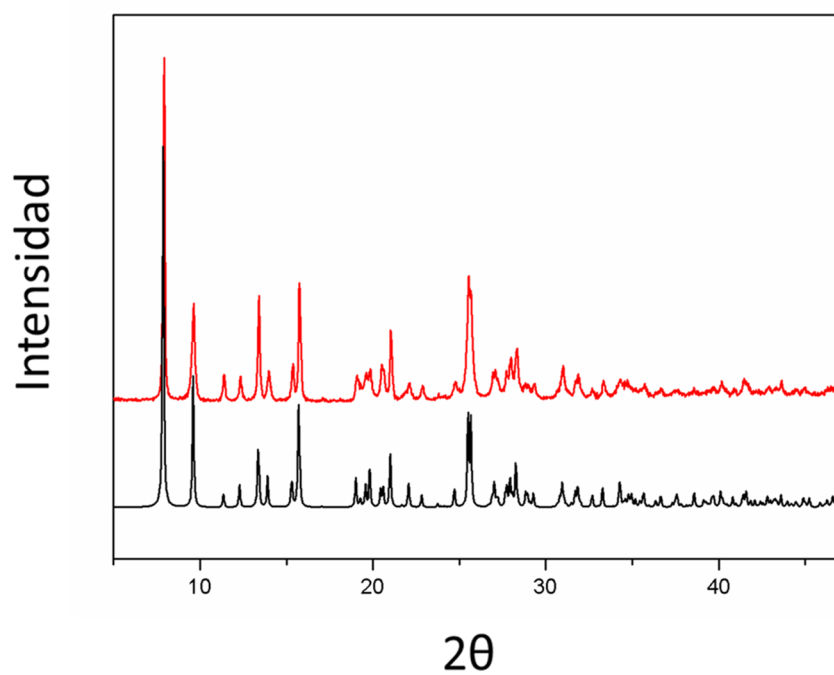


Figura E.26. Difractograma de rayos X en polvo de $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{DMF}\}_n$ (**21**) experimental (rojo) y simulado (negro).

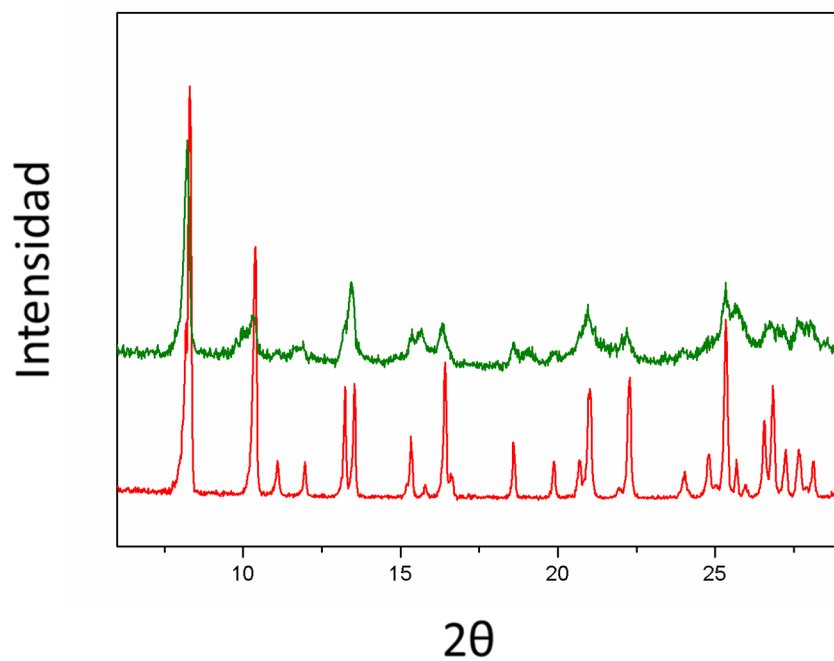


Figura E.27. Difractograma de rayos X en polvo de $\{[\text{CuI}(\text{DTTA})]\cdot\text{MeCN}\}_n$ (**22b**) experimental (rojo) y del sólido obtenido tras dejar en reposo durante 24 horas el polímero **21** en acetonitrilo (verde).

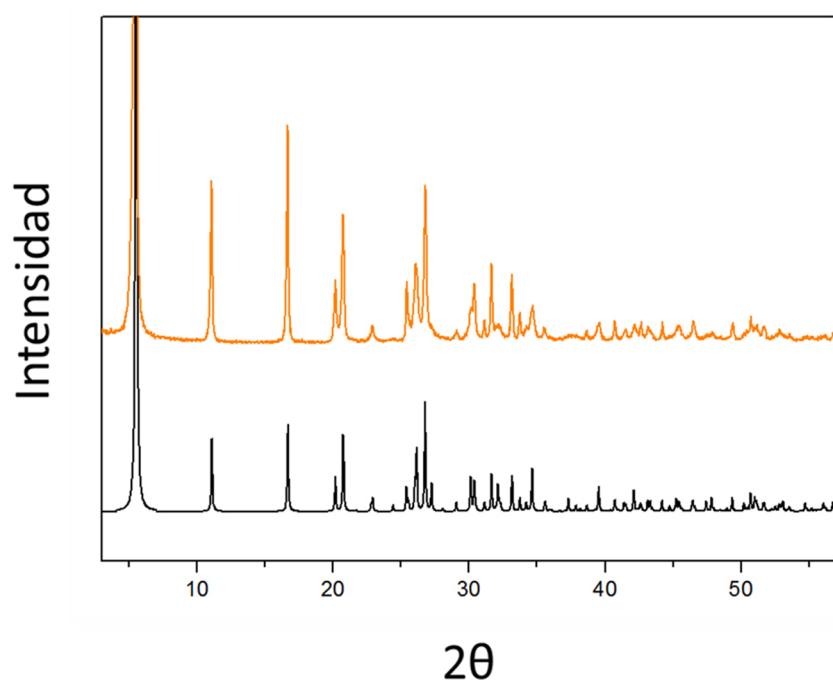


Figura E.28. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Cu}(\text{TB})]_n$ (**23**) experimental (naranja) y simulado (negro).

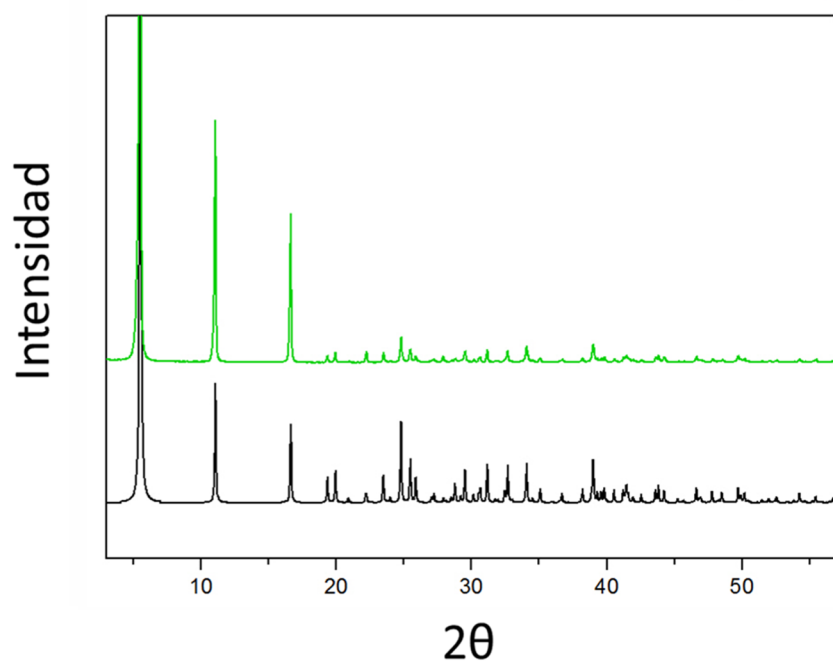


Figura E.29. Difractograma de rayos X en polvo de $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**) experimental (verde) y simulado (negro).

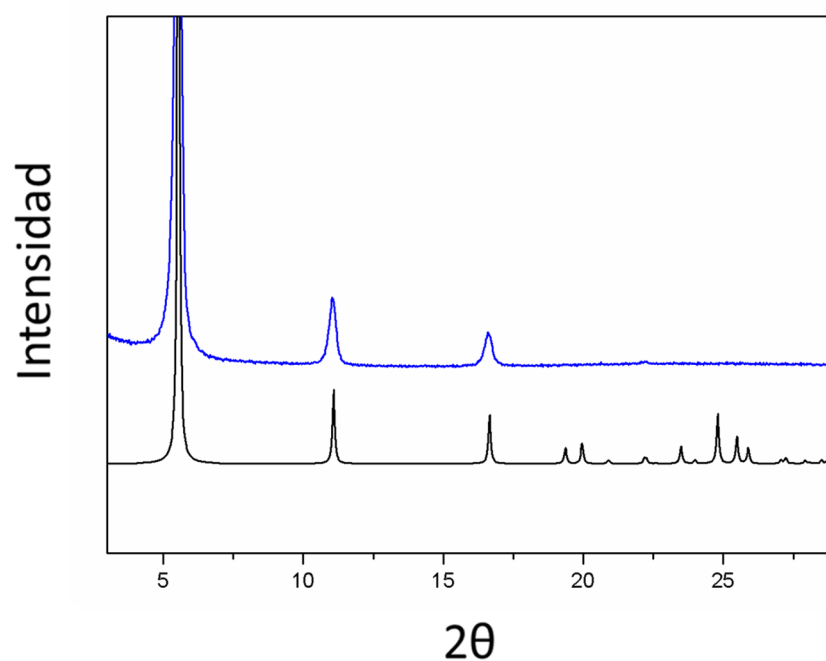


Figura E.30. Difractograma de rayos X de incidencia rasante ($\alpha = 0.5^\circ$) de la película formada en la interfase aire-agua tras la adición de una disolución de $[\text{Ag}(\text{TB})]_n$ (**24**) en piridina sobre agua, depositada sobre una superficie de vidrio (azul) y difractograma de rayos X en polvo simulado de **24** (negro).

F. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Datos cristalográficos del compuesto **1**

Fórmula	C ₇ H ₅ CuO ₂ S
Mm (g/mol)	216.71
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
a (Å)	6.8406(4)
b (Å)	5.7192(3)
c (Å)	34.028(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1331.27(14)
Z	8
Densidad (Mg/cm ³)	2.162
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.522
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0298

Datos cristalográficos del compuesto **2**

Fórmula	$\text{C}_{8.50}\text{H}_{7.50}\text{Cu}_{0.50}\text{N}_{0.50}\text{O}_{2.62}\text{S}$
Mm (g/mol)	222.48
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$C12/m1$
a (Å)	11.2594(4)
b (Å)	16.7343(6)
c (Å)	12.2949(6)
α (°)	90
β (°)	112.7040(10)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2137.07(15)
Z	8
Densidad (Mg/cm ³)	1.383
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.243
Bondad del ajuste en F^2	1.001
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0400

Datos cristalográficos del compuesto **3**

Fórmula	C ₈ H ₇ CuO ₂ S
Mm (g/mol)	230.74
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P1n1</i>
a (Å)	3.9602(12)
b (Å)	19.026(6)
c (Å)	5.274(17)
α (°)	90
β (°)	93.343(16)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	396.7(2)
Z	2
Densidad (Mg/cm ³)	1.931
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.961
Bondad del ajuste en F ²	1.093
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0189

Datos cristalográficos del compuesto **5**

Fórmula	$C_{7.33}H_7Cu_2IN_{0.67}S$
Mm (g/mol)	390.51
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P121/c1$
a (Å)	20.6948(9)
b (Å)	19.1525(7)
c (Å)	7.5103(2)
α (°)	90
β (°)	92.828(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2971.58(19)
Z	12
Densidad (Mg/cm ³)	2.619
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.561
Bondad del ajuste en F^2	1.000
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0454

Datos cristalográficos del compuesto **6**

Fórmula	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClCu}_3\text{O}_2\text{S}_2$
Mm (g/mol)	476.43
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
a (Å)	11.555(2)
b (Å)	29.485(6)
c (Å)	4.1110(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1400.6(7)
Z	4
Densidad (Mg/cm ³)	2.286
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.055
Bondad del ajuste en F^2	1.169
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0246

Datos cristalográficos del compuesto **7**

Fórmula	C ₁₂ H ₁₀ BrCu ₃ O ₂ S ₂
Mm (g/mol)	520.85
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
a (Å)	11.755(2)
b (Å)	29.139(6)
c (Å)	4.0874(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1400.1(5)
Z	4
Densidad (Mg/cm ³)	2.471
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	7.661
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R ₁ (reflexiones obs) [I > 2σ(I)]	0.0341

Datos cristalográficos del compuesto **8**

Fórmula	$C_{12}H_{10}Cu_3IO_2S_2$
Mm (g/mol)	567.84
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pmn</i> 21
a (Å)	29.247(2)
b (Å)	5.9047(3)
c (Å)	4.1170(3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	710.98(8)
Z	2
Densidad (Mg/cm ³)	2.652
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.904
Bondad del ajuste en F ²	1.017
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0525

Datos cristalográficos del compuesto **9**

Fórmula	C ₂ H ₅ BrCuNS
Mm (g/mol)	218.58
Sistema cristalino	trigonal
Grupo espacial	<i>P</i> 3 <i>c</i> 1
a (Å)	19.9588(8)
b (Å)	19.9588(8)
c (Å)	7.6768(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
Volumen (Å ³)	2648.4(2)
Z	18
Densidad (Mg/cm ³)	2.467
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	10.710
Bondad del ajuste en F ²	0.908
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0311

Datos cristalográficos del compuesto **10**

Fórmula	C ₂ H ₅ ICuNS
Mm (g/mol)	265.57
Sistema cristalino	trigonal
Grupo espacial	<i>P</i> 3 <i>c</i> 1
a (Å)	11.7896(2)
b (Å)	11.7896(2)
c (Å)	8.15090(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
Volumen (Å ³)	981.15(3)
Z	6
Densidad (Mg/cm ³)	2.697
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	8.248
Bondad del ajuste en F ²	1.005
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0311

Datos cristalográficos del compuesto **11**

Fórmula	C ₂ H ₅ AgCINS
Mm (g/mol)	218.45
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pca</i> 21
a (Å)	8.4982(2)
b (Å)	8.9917(2)
c (Å)	7.7639(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	593.26(2)
Z	4
Densidad (Mg/cm ³)	2.446
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.056
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R_1 (reflexiones obs) [$I > 2\sigma(I)$]	0.0315

Datos cristalográficos del compuesto **12**

Fórmula	C ₂ H ₅ AgBrNS
Mm (g/mol)	262.91
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pca</i> 21
a (Å)	8.4982(2)
b (Å)	8.9917(2)
c (Å)	7.7639(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	593.26(2)
Z	4
Densidad (Mg/cm ³)	2.944
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.056
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0315

Datos cristalográficos del compuesto **14**

Fórmula	C ₂ H ₅ Cu ₂ I ₂ NS
Mm (g/mol)	456.01
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 1211
a (Å)	4.24570(10)
b (Å)	12.7068(3)
c (Å)	7.8846(2)
α (°)	90
β (°)	99.8090(10)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	710.98(8)
Z	2
Densidad (Mg/cm ³)	3.613
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	12.596
Bondad del ajuste en F ²	1.004
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0167

Datos cristalográficos del compuesto **15**

Fórmula	C ₄ H ₁₀ CuIN ₂ S ₂
Mm (g/mol)	340.70
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a (Å)	7.4292(2)
b (Å)	8.0762 (2)
c (Å)	9.6140(2)
α (°)	107.0590(10)
β (°)	90.9710(10)
γ (°)	110.9720(10)
Volumen (Å ³)	1331.27(14)
Z	2
Densidad (Mg/cm ³)	2.218
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.515
Bondad del ajuste en F ²	1.052
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0199

Datos cristalográficos del compuesto **16**

Fórmula	C ₇ H ₉ ClCuN ₂ S,
Mm (g/mol)	252.21
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 121/ <i>c</i> 1
a (Å)	8.127(3)
b (Å)	15.764(11)
c (Å)	8.041(3)
α (°)	90
β (°)	111.816(9)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	956.4(8)
Z	4
Densidad (Mg/cm ³)	1.752
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.725
Bondad del ajuste en F ²	1.000
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0264

Datos cristalográficos del compuesto **17**

Fórmula	C ₁₄ H ₁₈ ClCuN ₄ S ₂
Mm (g/mol)	405.43
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a (Å)	8.8605(2)
b (Å)	9.6615(2)
c (Å)	11.7506(2)
α (°)	66.4230(10)
β (°)	82.8500(10)
γ (°)	78.3160(10)
Volumen (Å ³)	901.79(3)
Z	2
Densidad (Mg/cm ³)	1.493
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.591
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R ₁ (reflexiones obs) [I > 2σ(I)]	0.0271

Datos cristalográficos del compuesto **18**

Fórmula	C ₁₄ H ₁₈ BrCuN ₄ S ₂
Mm (g/mol)	449.89
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C12/c1
a (Å)	21.7441(8)
b (Å)	9.8378(5)
c (Å)	16.9298(8)
α (°)	90
β (°)	90.766(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3621.2(3)
Z	8
Densidad (Mg/cm ³)	1.650
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.644
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R ₁ (reflexiones obs) [I > 2σ(I)]	0.0251

Datos cristalográficos del compuesto **19**

Fórmula	C ₁₄ H ₁₈ ICuN ₄ S ₂
Mm (g/mol)	449.89
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C12/c1
a (Å)	21.7441(8)
b (Å)	9.8378(5)
c (Å)	16.9298(8)
α (°)	90
β (°)	90.766(2)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	3621.2(3)
Z	8
Densidad (Mg/cm ³)	1.650
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.644
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R ₁ (reflexiones obs) [I > 2σ(I)]	0.0251

Datos cristalográficos del compuesto **20**

Fórmula	C ₄ H ₇ ClCuN ₂ S
Mm (g/mol)	214.17
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 121/ <i>n</i> 1
a (Å)	7.97710(10)
b (Å)	10.67300(10)
c (Å)	8.92100(10)
α (°)	90
β (°)	97.1820(10)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	753.571(15)
Z	4
Densidad (Mg/cm ³)	1.888
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.439
Bondad del ajuste en F ²	1.000
<i>R</i> ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0187

Datos cristalográficos del compuesto **21**

Fórmula	C ₁₁ H ₁₅ CuIN ₃ OS ₂
Mm (g/mol)	459.82
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a (Å)	7.4490(6)
b (Å)	9.6089(10)
c (Å)	11.4395(11)
α (°)	98.018(4)
β (°)	93.683(4)
γ (°)	106.772(4)
Volumen (Å ³)	771.58(13)
Z	2
Densidad (Mg/cm ³)	1.979
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.681
Bondad del ajuste en F ²	0.991
R ₁ (reflexiones obs) [I > 2σ(I)]	0.0216

Datos cristalográficos del compuesto **22**

Fórmula	C ₁₂ H ₁₄ CuIN ₄ S ₂
Mm (g/mol)	468.83
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a (Å)	7.3536(5)
b (Å)	10.7182(8)
c (Å)	10.8755(8)
α (°)	100.230(3)
β (°)	93.032(3)
γ (°)	101.538(3)
Volumen (Å ³)	823.02(10)
Z	2
Densidad (Mg/cm ³)	1.892
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.450
Bondad del ajuste en F ²	1.052
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0164

Datos cristalográficos del compuesto **23**

Fórmula	C ₇ H ₅ CuOS
Mm (g/mol)	200.71
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
a (Å)	5.7359(4)
b (Å)	7.0035(4)
c (Å)	31.830(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1278.65(14)
Z	8
Densidad (Mg/cm ³)	2.085
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.646
Bondad del ajuste en F ²	1.096
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0515

Datos cristalográficos del compuesto **24**

Fórmula	C ₇ H ₅ AgOS
Mm (g/mol)	245,04
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
a (Å)	5.82650(10)
b (Å)	7.6208(2)
c (Å)	31.9178(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1417.23(6)
Z	2
Densidad (Mg/cm ³)	2.297
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.053
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R ₁ (reflexiones obs) [I > 2σ(I)]	0.0300

Datos cristalográficos del compuesto **25**

Fórmula	C ₂ H ₃ AgOS
Mm (g/mol)	182.97
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
a (Å)	8.6893(2)
b (Å)	8.7085(2)
c (Å)	11.5963(3)
α (°)	81.0000(10)
β (°)	72.1750(10)
γ (°)	81.9500(10)
Volumen (Å ³)	821.12(3)
Z	8
Densidad (Mg/cm ³)	2.960
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.212
Bondad del ajuste en F ²	1.000
R ₁ (reflexiones obs) [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0402

AGRADECIMIENTOS

Llegado el momento de echar la vista atrás, resulta sorprendente pensar en la cantidad de personas que de una forma u otra han contribuido a que haya podido llegar hasta aquí. En estas líneas quiero expresar a todas ellas mi reconocimiento y gratitud.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis tutores. Agradezco a Félix la confianza que en su momento depositó en mí dándome la oportunidad de realizar este proyecto, sus buenos consejos, haber sido exigente para sacar lo mejor de mí, y enseñarme a pensar como un científico. Quiero dar las gracias a Salomé por compartir toda su experiencia conmigo, por tantas y tantas horas, por su dedicación y esfuerzo, por transmitirme calma en momentos complicados, por enseñarme y darme libertad para aprender. Muchas gracias a ambos, por haberme mostrado un mundo duro, pero fascinante.

Agradezco enormemente a todos aquellos investigadores sin cuyo esfuerzo este trabajo no podría haberse llevado a cabo. A la Dra. Josefina Perles, por las medidas de rayos X y la resolución estructural, y por transmitir esa pasión por los cristales y siempre estar ahí para ayudar. A la Dra. Pilar Amo-Ochoa, por las medidas de conductividad y por estar pendiente de mí y apoyarme. Al Dr. Carlos Zaldo, al Dr. Marcos Zayat y a Virginia Vadillo por las medidas de luminiscencia. Al Dr. Carlos Gómez, por las medidas de conductividad. Al Dr. Óscar Castillo, por la resolución de estructuras cristalinas. Al Dr. José Ignacio Martínez, por los cálculos DFT. Al Dr. Julio Herrero y Miriam Moreno por las medidas en la nanoescala. Al Dr. Rubén Mas, por su implicación en mi trabajo y por estar siempre dispuesto a enseñar.

Quiero agradecer también a todos los que han compartido conmigo el paso por el grupo, Gonzalo, Almudena, Maribel, Isadora, Mariana, Azin, Alex, Marcello, Moha, Cristina, David, Federico, Javier, Verónica, todos sois gente estupenda y me alegro mucho de haber compartido esta experiencia con vosotros, espero que a todos os vaya fenomenal. Quiero desearle lo mejor también a mis coetáneos foráneos, con los que durante estos años he ido alternando lo bueno y lo malo que acompaña a las tesis. Khaled, con el que además de las sales de cobre, he compartido un montón de charlas en las que hemos aprendido juntos, y Romina, que ha sido una compañera excelente, juntando desahogos y risas, muchas gracias.

No quiero olvidarme de Fernando, compañero de fatigas en los primeros años y con el que pasé muy buenos momentos. De Jaqueline, cuya simpatía y optimismo inundó el laboratorio. Y de mis compis, Diego y Fran, como se agradecen esos descansos...

Doy las gracias también a la gente del departamento, que desde el primer día me mostró su amabilidad, haciendo que el día a día fuera más llevadero. A Ismael por su simpatía y actitud, y a Miguel Ángel, por las medidas de AFM, y sobre todo por haber aguantado toda mi pesadez durante tanto tiempo y hacerlo siempre con una sonrisa.

También quiero reconocer la importancia de aquellas personas que a lo largo de mi vida han contribuido a que ame la ciencia y que también son responsables de que haya llegado hasta aquí. Ambrosio, quien me enseñó lo que era la química, mis profesores de la carrera, quienes me ayudaron a entenderla un poco más y los doctores Santiago Herrero y Reyes Jiménez, quienes me abrieron las puertas al mundo de la investigación.

Quiero acordarme de todos mis amigos y amigas, que son la monda, a los que en ocasiones he tenido que dejar de lado. Gracias por haberme apoyado todo este tiempo, y haber estado ahí para poder celebrar los fracasos. Gracias Ciwe por ser así, y por estar siempre cerca, por ser un apoyo constante y darme tantas cosas.

Y por supuesto, quiero agradecer a mi familia toda su ayuda, comprensión y paciencia. Porque me lo han dado todo y siempre han confiado en mí. Gracias.

